PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 16 — 15. August 1933 — Redaktionsschluß für Nr. 18 am 1. September 1933. — 34. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. v. d. Grinten, Temperatureinfluß und Verwendung von monochromatischer Strahlung bei der Streuung von Röntgenstrahlen am Tetrachlorkohlenstoffgas. S. 609.

T. Edqvist, Über die Beweglichkeit positiver Ionen in Gasen. S. 618.

W. G. Burgers, Zur Erklärung der Plastizität in Einkristallen (Bemerkung zu einer gleichnamigen Arbeit von H. Schlechtweg). S. 623.

H. Schlechtweg, Bemerkung zur Erklärung von W. G. Burgers. S. 624.

J. Zahradníček, Bemerkung zu meiner Mitteilung: „Notiz zur Messung des absoluten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten". (Physik. Zeitschr. **34**, 386, 1933.) S. 624.

Vorträge von der 16. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 10.–12. Juni 1933 in Freiberg i. Sa.:

M. Wien, Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten in hochfrequenten Feldern. S. 625.

K. Sitte, Zur Theorie des β-Zerfalls. (Nach G. Beck und K. Sitte.) S. 627.

H. Murmann, Ein einfaches Zeiger-Vakuummeter. S. 630.

R. Suhrmann und R. Deponte, Lichtelektrische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit an einer mit atomarem Barium bedeckten Nickeloberfläche. S. 630

W. Bielenberg, Abbesche Zahl und Konstitution flüssiger organischer Verbindungen. S. 632.

A. Smekal, Kristallkohäsion und Kristallplastizität. S. 633.

H. Ludloff, Über eine Ableitung der Magnetisierungsfunktion von Ferromagnetika, die für den ganzen Temperaturbereich gültig ist. S. 640.

P. Specht, Über den lichtelektrischen Effekt am *SiC*-Detektor. S. 640.

W. Christoph und W. Hanle, Zum Mechanismus des Geiger-Müllerschen Zählrohrs. S. 641.

Gg. Otterbein, Kerreffekt an isomeren Benzolderivaten. S. 645.

Besprechungen:

L. Bieberbach, Einleitung in die höhere Geometrie. S. 646.

Handbuch der Physik. II. Aufl. Hrsg. von H. Geiger und Karl Scheel. Band XXII. S. 647.

M. Planck, Der Kausalbegriff in der Physik. S. 647.

C. Woytacek, Lehrbuch der Glasbläserei. S. 648.

Personalien. S. 648.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Temperatureinfluß und Verwendung von monochromatischer Strahlung bei der Streuung von Röntgenstrahlen am Tetrachlorkohlenstoffgas [1]).

Von Willem van der Grinten.

I. Einleitung.

Schon seit einigen Jahren hat man mit Erfolg daran gearbeitet, mit Hilfe der Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einem Gas etwas zu erfahren über den geometrischen Aufbau der einzelnen Moleküle. Man beobachtet die Intensitätsverteilung der Streustrahlung in verschiedenen Richtungen und versucht nun unter Annahme eines bestimmten Modells auf rechnerischem Wege zu demselben Ergebnis zu kommen. Mit Hilfe einer Fourieranalyse haben Bragg für Kristalle und Compton für einatomige Gase noch ein anderes Verfahren angegeben, mit dessen Hilfe es möglich ist, von den beobachteten Intensitäten zu der Ladungsverteilung im Molekül und damit zu dessen Aufbau zurückzugelangen. Diese Methode läßt sich aber nicht ohne weiteres auf mehratomige Gasmoleküle übertragen. Man muß nämlich bedenken, daß die Streukurve eines solchen Moleküls erhalten wird durch Mittelung der Intensitäten und nicht der Amplituden, welche zu den verschiedenen Orientierungen des Moleküls gehören. Daher benutzt man ausschließlich das erste Verfahren, welches von Debye (1) zuerst angegeben wurde.

Besteht das Molekülmodell aus den Atomen $l \ldots i, j \ldots n$, so erhält Debye (2) auf Grund des Interferenzprinzips für die Streuintensität I den Ausdruck

$$I = K^2 \sum_i \sum_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} f_i f_j \qquad (1)$$

mit

$$x_{ij} = 4\pi \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} \cdot l_{ij}.$$

Dabei bedeutet: ϑ der Streuwinkel (s. Fig. 4), λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung, l_{ij} der Abstand von Atom i zu Atom j, f_i, f_j der Atomformfaktor für das Atom i bzw. j, K^2 eine Zusammenfassung von allen Größen, die hier nicht näher interessieren.

[1]) Leipziger Dissertation.

Es gelang Bewilogua (3) z. B. beim Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) auf Grund des Tetraedermodells die beobachtete Streukurve dem allgemeinen Charakter nach sehr gut wiederzugeben und die Atomabstände zu bestimmen. Trotzdem konnte man im einzelnen keine vollkommene Übereinstimmung der Intensitätsverhältnisse erreichen und man glaubte, die noch vorhandenen Unterschiede nicht auf experimentelle Fehlerquellen zurückführen zu können. Vielmehr dachte man daran, ganz in Analogie zu den Kristallreflexionen, diesen Unterschied wenigstens qualitativ erklären zu können, indem man berücksichtigt, daß die Atome um ihre Ruhelage Schwingungen ausführen. Im Interferenzbild sollte sich dies durch weniger ausgeprägte Maxima und Minima äußern. Diese Schwingungen werden angeregt durch die Wärmebewegung. Die Schwingungsamplitude ist also abhängig von der Temperatur. Man könnte nun vermuten, daß eine Änderung der Temperatur sich im Streubild bemerkbar machen müßte, wie es ja schon bei den Kristallreflexionen praktisch gefunden wurde. Es wurde nun versucht, diese Änderung ebenfalls an einem Gas nachzuweisen.

II. Einfluß der Temperatur.

Als Versuchssubstanz wurde CCl_4 gewählt, weil einerseits in diesem Molekül verhältnismäßig viele gleiche Atomabstände vorkommen, also ein gut ausgeprägtes Streubild ergibt, und weil es andererseits auch bei höheren Temperaturen noch stabil ist. Nach Angaben von Weiser und Wightman (4) tritt eine merkliche Zersetzung erst bei einer Temperatur von 600° C auf. Aufbauend auf den Versuchen an CCl_4 bei 100° C von Bewilogua (3) wurden nun mit einer ähnlichen Anordnung die Versuche bei einer viel höheren Temperatur wiederholt. Dabei zeigte sich sofort, daß die Apparatur in dieser Ausführung unbrauchbar war, denn bei den höheren Temperaturen wirkte das Gas zersetzend auf die einzelnen Metallteile, wodurch die Anordnung in verhältnismäßig kurzer Zeit unbrauchbar wurde. Man mußte sich also nach Materialien umsehen, die auch in der Hitze nicht von dem Gas angegriffen werden.

Nach einer Angabe von Roth (5) kann man vermuten, daß Feinsilber, mit einer dünnen Schicht Silberchlorid überzogen, sich zu diesem Zweck eignen wird. Nach diesem Gesichtspunkte wurde eine Gaszelle gebaut. An den Stellen, an denen die Röntgenstrahlen ein- und austreten sollen, wurden dünne Glimmerfolien mit Hilfe von Silberchlorid bei einer Temperatur von rund 450° C aufgekittet. In der Tat war bei dieser Anordnung auch bei den höheren Temperaturen eine Zersetzung nunmehr unbedeutend. Trotzdem bewährte sich aber diese Anordnung nicht. Infolge der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silber und Glimmer wölbte sich nämlich die Glimmerfolie bei tieferen Temperaturen. Das gab öfters Anlaß zu Rissen. Außerdem ist dann die Korrektion für die Absorption im Austrittsfenster nicht mehr genau ausführbar. Eine weitere Verbesserung konnte also darin bestehen, Materialien mit annähernd gleichem Ausdehnungskoeffizienten miteinander zu kombinieren. In dieser Hinsicht bewährt sich nun die Kombination Glas-Glimmer sehr gut, und im folgenden wurde von nun an immer damit gearbeitet[1]).

Ein dickwandiges Rohr aus Thüringer Glas (oder auch aus Jenaer Normalglas) wurde an einem Ende flachgedrückt, so daß noch eine schnittförmige Öffnung von etwa 10 mm bestehen bleibt (Fig. 1a). Um den Eintritt der Röntgenstrahlen zu ermöglichen, wurde bei d ein Teil der Wand weggenommen; sodann wurden zwei senkrecht zueinander stehende Flächen e und d angeschliffen, die bei AB scharfkantig aneinanderstoßen. Fig. 1b zeigt ein in einem rechten Winkel gebogenes Feinsilberblech von 50 μ Dicke, welches genau auf die Flächen e und d paßt und außerdem in der Mitte noch

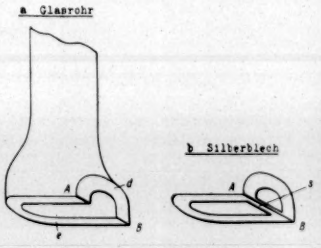

Fig. 1. Der Gasraum.

einen kleinen Steg s trägt. Zwischen zwei solche Silberbleche werden nun zwei Glimmerfolien von 10–15 μ Dicke gelegt, die sich in der Linie AB berühren. Das Ganze wird auf das Glasrohr gelegt und in einem Ofen bei einer möglichst gleichmäßigen Temperatur von 450° C mit Silberchlorid verkittet. Man erhält so eine vollkommen gasdichte Zelle, die sich bis zum Schmelzpunkt des Silberchlorids erhitzen läßt. Bei jeder Temperatur bleiben die Folien annähernd plan liegen. Die Verwendung der beiden

1) Eine andere Möglichkeit, nämlich die Verwendung von Quarz mit Quarzdünnschliffen wurde von James (10) verwandt und beschrieben.

Silberbleche hat den Zweck, die Strecke AB gasdicht zu erhalten. Außerdem vereinfachen sie das Kitten sehr. An Glimmermaterial wurde

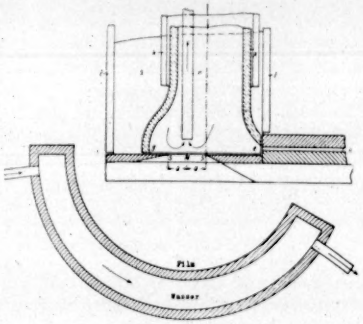

Fig. 2. Schnitt durch die erste Streukammer.

ein möglichst eisenfreier Muskovit[1]) gewählt, der sich nach den Angaben von Benedicks (6) ausgezeichnet spalten ließ. Der Absorptionskoeffizient wurde sowohl experimentell wie auch rechnerisch nach den Tabellen von Jönsson (7) für $CuK\alpha$-Strahlung zu etwa 115 cm^{-1} bestimmt. Der Glimmer verhält sich in dieser Hinsicht also ungefähr so wie das Aluminium.

Der Gesamtaufbau der Anordnung ist im wesentlichen schematisch in Fig. 2 dargestellt. Durch die Blende b und das Eintrittsfenster e tritt der Röntgenstrahl in den Gasraum ein und wird in der Glaswand, etwa bei g, zum großen Teil absorbiert. Ein Bruchteil geht aber auch da noch durch und man kann damit in kurzer Zeit eine starke Schwärzung auf dem Film erreichen, womit dann ein bequemer Bezugspunkt für die Bestimmung der Streuwinkel gegeben ist. Die Anordnung der Schneiden s und des wassergekühlten Filmes ist genau so wie bei Bewilogua (3). Die Breite des Fensters $2a$ wurde zunächst genau so gewählt wie in den früheren Anordnungen, nämlich 3 mm, also wesentlich kleiner als in Fig. 2 gezeichnet. Die Heizung erfolgt elektrisch. Um eine annähernd definierte Temperatur zu erhalten, wurde auf einem Silberblech (große Wärmeleitfähigkeit) eine Heizung k gewickelt und diese über das Glasrohr geschoben. Eine zweite Heizung l sorgte dafür, daß die Schneiden s, welche ebenfalls aus Silberblech hergestellt waren und neben dem Glasrohr parallel zur Schnittebene weitergeführt wurden, eine möglichst gleichmäßige Temperatur hatten. Das Glasrohr ragte mehrere Zentimeter über die Heizung hinaus, damit es auch bei den hohen Temperaturen mit einem Korken verschließbar blieb. Das CCl_4 wurde flüssig aus einem Tropftrichter zugeführt. Auf dem Wege zum Glasrohr wurde es durch eine weitere kleine elektrische Heizung verdampft. Beim Herabsteigen in dem Glasrohr wird es auf die erwünschte Temperatur vorgewärmt. Durch das Glasrohr r verläßt es den Gasraum und wird danach durch Luftkühlung kondensiert. Auch bei den hohen Temperaturen (350° C) konnte bei diesem Prozeß niemals eine Zersetzung festgestellt werden.

Durch Streuversuche mit Wasserstoff und Luft, deren Streukurven bekannt sind (8), (9) konnte festgestellt werden, daß keine unerwünschte Schwärzung auftrat. Das Arbeiten mit Wasserstoff war insofern etwas schwierig, als dadurch das Silberchlorid zersetzt wurde.

Für die nun folgenden Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen wurde die mit Nickel gefilterte Cu-Strahlung einer Hadding-Ionenröhre benutzt. Sie liefert im wesentlichen Röntgenstrahlen von der Wellenlänge 1,54 ÅE. Es wurde besonders darauf geachtet, daß die verschiedenen Aufnahmen unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden und nur die Temperatur verschieden war. Bei einer Spannung von 40 kV maximal und 15–20 mA Stromstärke konnte eine Aufnahme in etwa 4 Stunden erhalten werden. Mit Hilfe eines Zeissschen Registrierphotometers und mit Schwärzungsmarken wurde sie auf Intensität umgerechnet und dann ohne weitere Korrektion sofort zum Vergleich herangezogen. Einen solchen Vergleich zeigt Fig. 3.

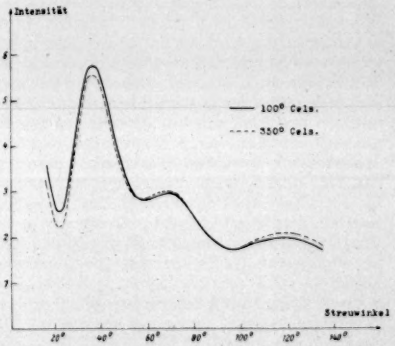

Fig. 3. CCl_4 bei verschiedenen Temperaturen.

Es möge an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, daß ein solcher Vergleich eine gewisse Willkür in sich schließt, denn die

[1]) Herkunft: Giridih (Indien) bezogen durch: Jaroslaws Erste Glimmerwaren-Fabrik, Berlin.

Intensitätsmessungen nach diesem Verfahren sind ja keine absoluten, so daß man eigentlich nur Intensitätsverhältnisse der einen Aufnahme mit den entsprechenden Intensitätsverhältnissen der anderen vergleichen sollte. Beim Einzeichnen der Kurven erfolgt die Wahl der Einheit dann auch lediglich nach dem Gesichtspunkte, eine möglichst gute Übereinstimmung zu erhalten.

Die Beobachtungsfehler einer Aufnahme sind in der Hauptsache bedingt durch die Ungleichmäßigkeit der photographischen Emulsion. Berücksichtigt man dies, so folgt aus Fig. 3, daß das Streubild bei 350° C sich über einen großen Bereich nicht von dem bei 100° C unterscheiden läßt, sowohl was die Intensitätsverhältnisse betrifft, als auch was die Lage der Maxima und Minima anbelangt. Lediglich bei kleinen Streuwinkeln in der Gegend des ersten Minimums tritt eine auffallende Abweichung auf. Bei 350° C erscheint das Minimum vertieft. Ganz ähnliche Resultate erhielt James (10) bei seinen Messungen an $SiCl_4$.

Diese Abweichung läßt sich sicher nicht auf Grund der Vorstellung, daß die Atome im Molekül bei höheren Temperaturen stärker schwingen, erklären. Vielmehr hätte man dann das Gegenteil zu erwarten. Offenbar hängt sie also mit anderen Faktoren zusammen. Wir werden in Abschnitt IV darauf näher zurückkommen.

Gegenüber 100° C zeigen die Aufnahmen bei 350° also keine merkbare Verwaschung der Maxima und Minima, so daß die vorliegenden Versuche die schon anfangs gegebene Erklärung für den Unterschied zwischen Theorie und Experiment sehr in Frage stellen. Sie vermögen aber nicht zu überzeugen von der Unrichtigkeit dieser Annahme, denn die Rechnung mit ruhenden Atomen kann infolge der Nullpunktsschwingungen schon für den absoluten Nullpunkt gefälscht sein, auch wenn die Anregung durch 250° Temperaturerhöhung unbeobachtbar bleiben muß. Wir wollen uns nun überlegen, was man auf rechnerischem Wege hierzu sagen kann.

Schon vor mehreren Jahren ist es gelungen, den Einfluß der Atomschwingungen zu ermitteln für den Fall, daß Röntgenstrahlen an einem Kristall reflektiert werden. Debye (11) und Waller (12) kamen zu dem Ergebnis, daß man für eine bestimmte Temperatur den Atomformfaktor für das ruhende Atom f_0 durch einen anderen f ersetzen kann, wobei gilt:

$$f = f_0 \cdot e^{-M} \tag{2}$$

mit

$$M = 8\pi^2 \cdot \overline{u_n^2} \left(\frac{\sin \varphi}{\lambda}\right)^2. \tag{3}$$

Es bedeutet φ der Glanzwinkel, $\overline{u_n^2}$ das mittlere Quadrat der Atomverschiebung in der senkrecht zu den reflektierenden Ebenen liegenden Richtung. Für einen Kristall mit einer Atomsorte muß man also die Intensität Q ersetzen durch

$$Q_T = Q \cdot e^{-2M}. \tag{4}$$

Den Einfluß der Atomschwingungen auf die Streuung durch Gasmoleküle hat neuerdings James (10) eingehend behandelt. Auf Grund von ähnlichen Überlegungen kommt er zu dem Ergebnis, daß man die Intensität I in (1) sehr gut angenähert ersetzen kann durch

$$I_T = K^2 \sum_i{}' \sum_j{}' \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} \cdot f_i f_j \cdot e^{-A} \tag{5}$$

mit

$$A = 8\pi^2 \cdot \overline{\delta l_{ij}^2} \cdot \left(\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}\right)^2. \tag{6}$$

Dabei bedeutet $\overline{\delta l_{ij}^2}$ das mittlere Quadrat der Änderung des Atomabstandes l_{ij} und setzt sich zusammen aus den mittleren Quadraten der einzelnen Normalkoordinaten. Die Ortswahrscheinlichkeit für die einzelnen Amplituden der Normalschwingungen, deren Frequenzen ja aus den Raman- und Ultrarotspektren bekannt sind, wurde der Quantenmechanik in der Blochschen Form (16) entnommen. Die Rechnung wurde durchgeführt für ein zweiatomiges und tetraedrisches Molekülmodell vom Typus XY_4. Die Durchführung dieser Rechnung zeigt, daß auch beim CCl_4 die Korrektion der Streuintensität zu klein ist, um die auftretenden Unterschiede zwischen Theorie und Experiment zu erklären. Ebensowenig kann bei der bisherigen Genauigkeit der Messungen von einer beobachtbaren Änderung die Rede sein, wenn man die Temperatur variiert. Für die weiteren Versuche kann also, im Gegensatz zu Versuchen an Kristallen, von einer Berücksichtigung der Atomschwingungen praktisch abgesehen werden.

Wieso kommt es nun, daß sich die Gase in dieser Hinsicht so ganz anders verhalten als die Kristalle? Um diese Frage beantworten zu können, wollen wir Gleichung (5) etwas anders schreiben.

Für $i = j$ wird nämlich

$$\frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} = 1$$

und weil $\delta l_{ii} = 0$, auch $e^{-A} = 1$, so daß man schreiben kann:

$$I_T = K^2 \sum_i{}' f_i^2 + K^2 \sum_i{}' \sum_j{}^{i \neq j}{}' \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} f_i f_j e^{-A}. \tag{7}$$

Man sieht sofort den Unterschied zwischen (7) und (4). Ein Beispiel möge dies noch näher erläutern. Wir betrachten einen einfachen Kristall

und ein Gasmolekül, beide aus einer Atomsorte aufgebaut und nehmen ferner an, daß die mittleren Atomverschiebungen in beiden die gleichen seien. Dann gilt annähernd:

$$2\overline{u_n^2} = \overline{\delta l_{ij}^2}$$

und bei gleichen Versuchsbedingungen mit (3) und (6)

$$e^{-2M} = e^{-A}.$$

Die gleiche Korrektion wirkt sich demnach in (4) auf die Gesamtintensität aus, dagegen in (7) nur auf einen Teil derselben. Dazu kommt noch, daß beim Gas gerade an den Stellen, wo die Korrektion überhaupt bedeutend wird, also nach (6) für größere Werte von $\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}$, der periodische Teil [2. Glied in (7)] im allgemeinen klein ist gegenüber dem kontinuierlichen Untergrund [1. Glied in (7)]. Auf Grund der Streuformeln wird also ein Einfluß der Temperatur bei Kristallen größer sein als beim Gas. Immerhin ist bei der oben gemachten Annahme über die gleichen Atomverschiebungen unter Zugrundelegung der für Kristalle gefundenen Werte auch beim Gas diese Korrektion noch von Bedeutung, was in früheren Arbeiten öfter zum Ausdruck kam (3) (9) (13) (14) (15).

Ein anderer Grund für das verschiedene Verhalten liegt ferner noch darin, daß die Atomverschiebungen in Wirklichkeit nicht gleich sind. Um das zu zeigen, wollen wir Cl_2- und CCl_4-Gas vergleichen mit einem KCl-Kristall. Schon eine Betrachtung der Atomabstände läßt vermuten, daß die Amplituden der Atomschwingungen im Gas kleiner sein werden. In der Tat wird das von der genaueren Rechnung bestätigt. Man findet für 17° C

Cl_2 — Gas (17)	$l_{Cl-Cl} = 2{,}0$ ÅE.	$\sqrt{\overline{\delta l_{Cl-Cl}^2}} = 0{,}044$ ÅE.
CCl_4 — Gas	$l_{Cl-Cl} = 3{,}0$ ÅE.	$\sqrt{\overline{\delta l_{Cl-Cl}^2}} = 0{,}069$ ÅE.
KCl — Kristall (18)	$l_{Cl-Cl} = 4{,}4$ ÅE.	$\sqrt{2\overline{u_n^2}} = 0{,}21$ ÅE.

Daß der Einfluß der Atomschwingungen auf die Röntgeninterferenzen bei Kristallen soviel größer ist als bei Gasen, ist also begründet

1. durch die Unterschiede im Interferenzbild,
2. durch die verschiedenen Amplituden der Atomschwingungen.

Die Unterschiede sind bedeutend, so daß man mit Recht daran zweifeln kann, ob es jemals möglich sein wird, bei der vorliegenden Genauigkeit eine Temperaturempfindlichkeit der Atomschwingungen im Gaszustand zu beobachten.

III. Einfluß der Strahlung.

Die bisherigen Überlegungen gingen alle von der Voraussetzung aus, daß die benutzte Strahlung streng monochromatisch war. Bei den Messungen an Flüssigkeiten konnten schon Thibaud und Trillat (19) beobachten, daß mit einfacher Filterung sich keine bestimmte Wellenlänge einwandfrei aussondern läßt. Dasselbe konnte Meyer (20) feststellen. Er erhielt bedeutend bessere Resultate durch Zwischenschaltung eines Steinsalzkristalles in Reflexionsstellung für die $K\alpha$-Linie. Wenn auch bei diesen Versuchen die oben erwähnte Erscheinung durch die Absorption in der Flüssigkeitsschicht stark in den Vordergrund tritt, so konnte in einer vorläufigen Mitteilung (21) schon gezeigt werden, daß sie auch bei Gasen im Falle des CCl_4 nicht vernachlässigt werden darf, auch wenn die etwas bessere Spektralverteilung einer Ionenröhre bei niedriger Spannung benutzt wird.

Da die Zweifiltermethode von Ross (22), die Wollan (8) für seine Zerstreuung an Gasen benutzt hat, für unsere photographischen Messungen nicht in Frage kommt, haben wir ebenfalls den Steinsalzkristall als Monochromator benutzt. Nach Angaben von Wagner und Kulenkampff (23) sollte man Steinsalz zu diesem Zwecke gegenüber Kalkspat bevorzugen, weil beim ersten die integrierte Reflexion größer ist. Die durch das Blendensystem gegebene Divergenz ist so groß, daß der gesamte reflektierende Bereich des Kristalls ausgenutzt wird. Meyer (20) weist nach, daß für die $CuK\alpha$-Strahlung die photographische Intensität der 2. Ordnung praktisch ohne Bedeutung ist, wenn man mit der Spannung unterhalb von 50 kV bleibt. Da der Kristall hygroskopisch ist, muß er, besonders im Hochsommer, gegen Annahme von Feuchtigkeit geschützt werden. Da eine dünne Lackschicht diesen Zweck nicht einwandfrei erfüllt, wurde er in geeigneter Weise elektrisch erwärmt.

Je nach der benutzten Spannung erfordert eine Aufnahme mit Monochromator etwa eine 15–30fache Belichtungszeit. Die Belichtung einer Gasaufnahme würde bei der bisherigen Anordnung demnach ungefähr 80 Stunden dauern.

Es ist deshalb von großer Bedeutung, jede Möglichkeit zu ergreifen, die zu einer Kürzung derselben führen kann. Einen bedeutenden Fortschritt in dieser Hinsicht bildet die Vergrößerung der Fensterbreite $2a$ (bis zu der Größe, die in Fig. 2 eingezeichnet worden ist). Die durch das Gas gestreuten Strahlen werden dadurch besser ausgenutzt. Von einem Punkte des Films aus gesehen vergrößert sich das strahlende Volumen. Allerdings bringt das auch einen Nachteil mit sich, denn es überlagern sich nun dort Strahlen mit erheblich verschiedenen Streuwinkeln, so daß eine merkbare Verwaschung auftritt (Fig. 4). Wir werden später darauf zurückkommen, in welcher Weise dies berücksichtigt werden kann.

Mit Hilfe der in Fig. 2 angegebenen Anordnung war es nun möglich, in 20 Stunden eine gut photometrierbare Aufnahme zu erhalten. Die Maximalspannung betrug dabei 45 kV, was mit einer Kugelfunkenstrecke nach den VDE.-Vorschriften (24) gemessen wurde. Die Hochspannung gegen Erde wurde geliefert durch einen Neo-Intensiv-Apparat von Siemens-Reiniger-Veifa mit 2 Öltransformatoren und Ventilröhren in Dessauer Schaltung. Für den Betrieb mit einer Elektronenröhre wurden noch Kondensatoren und Drosselspulen hinzugeschaltet. Trotzdem blieb bei einer Belastung von 20 mA die Effektivspannung noch erheblich gegenüber der Maximalspannung zurück, was mit Hilfe eines statischen Voltmeters nach Starke-Schroeder (25) im Vergleich mit der Kugelfunkenstrecke festgestellt werden konnte. Als Strahlungsquelle diente eine Glühkathodenröhre mit Bleidichtungen von Ott (26). An photographischem Material wurde verwendet Agfa-Laue- und Kodak-Röntgenfilm. Da bei dem hier interessierenden Problem das Hauptinteresse sich vor allem auf die möglichst genaue Bestimmung der Intensitätsverhältnisse konzentriert, wurde besonders auf die Gleichmäßigkeit des photographischen Verfahrens geachtet. Leider zeigte der Agfa-Laue-Film und, wenn auch weniger, ebenfalls der Kodak-Röntgenfilm bei den hier interessierenden geringen Schwärzungen erhebliche Ungleichmäßigkeiten in der Emulsion. Solche Ungleichmäßigkeiten zeigen sich bei der Intensitätsbestimmung sowohl bei der Aufnahme, als auch bei der Schwärzungsmarke, so daß unter ungünstigen Umständen Abweichungen von ± 10 Proz. vorkommen können. Um bei dem Vergleich der Aufnahme mit den Schwärzungsmarken die durch den Schleier verursachten Fehler zu beseitigen, wurden beide zusammen entwickelt.

Die bei den verschiedenen Streuwinkeln erhaltenen Intensitätsverhältnisse einer CCl_4-Aufnahme mit Monochromator bei einer Temperatur von 100° C und einer Wellenlänge von 1,54 ÅE. sind in Fig. 6 gezeigt. Wir wollen uns nun überlegen, was man berücksichtigen muß, um einen Vergleich mit der Debyeschen Theorie (1) zu ermöglichen.

a) Atomformfaktor.

Die kugelsymmetrische Ladungsverteilung nach der Hartreeschen Methode (27) bildet die Grundlage zu dem Interpolationsverfahren von James und Brindley (28), dessen Werte hier benutzt wurden.

b) Inkohärente Streuung.

Sie setzt sich additiv zusammen aus den inkohärenten Streuwerten ZS der einzelnen Atome, wobei S auf Grund der Heisenbergschen Annäherung (29) und der von Bewilogua (14) gegebenen Tabelle mit Hilfe der Ordnungszahl Z für jeden Wert von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ leicht anzugeben ist.

c) Wärmebewegung.

Wie schon in Abschnitt II erwähnt wurde, kann eine diesbezügliche Korrektion bei der hier in Frage kommenden Genauigkeit unberücksichtigt bleiben.

d) Polarisation.

Die monochromatische Primärstrahlung ist durch die Reflexion am Kristall zum Teil polarisiert. Die Ablenkung des Röntgenstrahles am Kristall und im Gas erfolgen beide in derselben Ebene. Für diesen Fall schreibt sich der Polarisationsfaktor

$$\frac{1 + \cos^2 2\varphi \cdot \cos^2 \vartheta}{1 + \cos^2 2\varphi}.$$

Beim Steinsalzkristall ist für die Reflexion der $CuK\alpha$-Linie in erster Ordnung

$$\cos^2 2\varphi = 0{,}723.$$

a–d zusammenfassend, kann man für CCl_4 als Streuformel angeben

$$I = \frac{1 + \cos^2 2\varphi \cdot \cos^2 \vartheta}{1 + \cos^2 2\varphi} \left| 4 f_{Cl}^2 + f_C^2 + 12 f_{Cl}^2 \frac{\sin x_{Cl-Cl}}{x_{Cl-Cl}} + 8 f_{Cl} \cdot f_C \frac{\sin x_{C-Cl}}{x_{C-Cl}} + 4 \cdot 17 \cdot S_{Cl} + 6 \cdot S_C \right|. \quad (8)$$

Dabei bedeutet:

$$x_{Cl-Cl} = 4\pi \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} \cdot l_{Cl-Cl};$$

$$x_{C-Cl} = 4\pi \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} \cdot l_{C-Cl}.$$

Für den Abstand zwischen zwei Chloratomen wurde wie bei Bewilogua (3) eingesetzt:

$$l_{Cl-Cl} = 2{,}99 \text{ ÅE}.$$

Auf Grund des Tetraedermodells findet man für den Abstand zwischen einem Chlor- und einem Kohlenstoffatom

$$l_{C-Cl} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}} \cdot l_{Cl-Cl} = 1{,}83 \text{ ÅE}.$$

e) Strahlendes Volumen.

Es sei (Fig. 4) $2a$ die Fensterbreite, R der Radius des Filmkreises, dessen Mittelpunkt M in der Fenstermitte liegt. Im Abstande d vom Fenster befindet sich zunächst ein sehr dünnes Strahlenbündel, das überall gleich dick und gleich breit ist. Das strahlende Volumen V_{ϑ_0}, von einem Punkt P des Filmes aus gesehen, ist dann der Strecke $AB = 2a + b_1 + b_2$ proportional. Aus ähnlichen Dreiecken folgt sofort

$$\frac{b_1}{a} = \frac{b_2}{a} = \frac{d/\sin \vartheta_0}{R}$$

und damit

$$\frac{V_{\vartheta_0}}{V_{90°}} = \frac{1 + d/R \cdot \sin \vartheta_0}{1 + d/R} = \frac{R + d/\sin \vartheta_0}{R + d} \quad (9)$$

wobei $V_{90°}$ das strahlende Volumen für einen Punkt ist, dessen mittlerer Streuwinkel ϑ_0 90° wird. Dasselbe gilt für ein endlich dickes Strahlenbündel, wenn man für d den Abstand bis zur

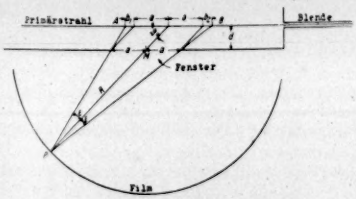

Fig. 4.

Mitte des Strahles einsetzt. Auch eine geringe Divergenz ändert an diesem Ergebnis nichts, denn die Energiemenge, die durch jeden Querschnitt des Strahles geht, ist ja praktisch konstant (von einer Absorption im Gas ist dabei abzusehen; sie wird unter f berücksichtigt). Aus (9) ist ersichtlich, daß diese Korrektion unabhängig ist von der Größe des Fensters und bedingt wird durch das Verhältnis d/R. Bei den üblichen Versuchsbedingungen spielt sie nur eine Rolle bei kleinen und großen Streuwinkeln und wurde in den früheren Arbeiten immer vernachlässigt.

f) Absorption.

Je nach dem Streuwinkel durchlaufen die Röntgenstrahlen verschiedene Weglängen sowohl im Gas wie in der Austrittsfolie. Die dadurch erforderliche Korrektion ist ausführlich beschrieben bei Bewilogua (3) und wurde hier in gleicher Weise berücksichtigt. Um die im Streulicht angeregte Eigenstrahlung der Chloratome zu beseitigen, wurde die Austrittsfolie mit Glimmer zu 20–30 μ ergänzt. Die Korrektion wird dadurch ziemlich beträchtlich.

g) Fensterbreite.

Die Vergrößerung der Fensterbreite $2a$ bei einer Monochromatoraufnahme bringt eine neue Korrektion mit sich. Für die hier interessierende Abmessung und die erforderliche Genauigkeit genügt es zu sagen, daß sich an dem Punkt P des Filmes (Fig. 4) alle Strahlen überlagern, die einen Streuwinkel haben zwischen $\vartheta_0 + \varepsilon$ und $\vartheta_0 - \varepsilon$, wobei in Graden

$$\varepsilon = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{a}{R} \cdot \sin \vartheta_0. \quad (10)$$

Ist (Fig. 5) z. B. I die theoretisch ermittelte und für a–f korrigierte Intensität, so kann man für

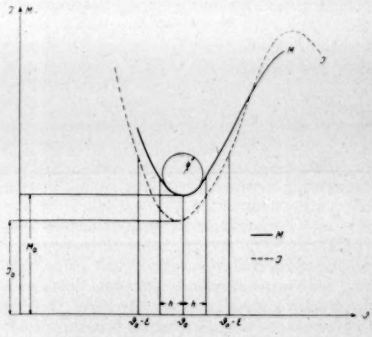

Fig. 5. Korrektion Fensterbreite.

einen bestimmten Winkel ϑ_0 den durch Überlagerung an dieser Stelle entstandenen Mittelwert M_0 mit Hilfe von (10) finden aus

$$M_0 = \frac{1}{2\varepsilon} \int_{\vartheta_0 - \varepsilon}^{\vartheta_0 + \varepsilon} I(\vartheta) \cdot d\vartheta. \quad (11)$$

Ist I graphisch aufgetragen, so lassen sich beliebig viele Werte von M ermitteln mit Hilfe des Planimeters, nachdem man für jeden zu bestimmenden Wert M das zugehörige ε berechnet hat.

Die Vergrößerung der Fensterbreite hat auch einen geringen Einfluß auf die Winkellage der Maxima und Minima. Denn erstens sind (Fig. 4) die Winkel APM und MPB im allgemeinen nicht genau gleich. Zweitens wird der Primärstrahl auf der Strecke von B nach A durch Absorption schon etwas geschwächt, wodurch im Winkelbereich APB die kleinen Streuwinkel etwas bevorzugt werden. Da wir uns hier für eine genaue Winkellage nicht besonders interessieren, können diese Einflüsse unberücksichtigt bleiben.

Die auf Grund der Streuformel (8) mit Hilfe der Korrektionen e–g erhaltenen Mittelwerte M lassen sich nun unmittelbar vergleichen mit den experimentell gefundenen Intensitätsverhältnissen. Ein solcher Vergleich ist in Fig. 6 dargestellt. Die noch vorhandenen Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenze.

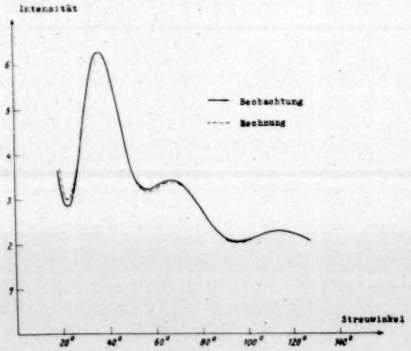

Fig. 6. CCl_4 mit Monochromator und großem Fenster. Spannung 40 kV maximal.

Ein Nachteil der oben beschriebenen Vergleichsmethode besteht darin, daß jede Änderung der Versuchsbedingungen einen besonderen Vergleich erfordert und eine Mittelung über alle Aufnahmen unmöglich macht, was mit Rücksicht auf die photographischen Fehler von Bedeutung ist. Um nun einen zusammenfassenden Vergleich aller Experimente zu ermöglichen, muß man die speziellen Versuchsbedingungen eliminieren, also die Korrektionen in umgekehrter Reihenfolge am Experiment vornehmen.

Im Gegensatz zu allen anderen Korrektionen ist das bei der Korrektion g nicht so ohne weiteres möglich, denn es handelt sich dabei nunmehr um das Problem, aus der durch den Versuch gegebenen Funktion $M(\vartheta)$ die für unendlich schmales Fenster geltenden Werte der Funktion $I(\vartheta)$ zu ermitteln. Für die hier vorliegenden Verhältnisse genügt es, anzunehmen, daß $I(\vartheta)$ eine Funktion ist, deren vierte und höheren Ableitungen verschwinden. Setzt man nun die Entwicklung von $I(\vartheta)$ nach Potenzen eines Zuwachses $\vartheta - \vartheta_0$ in (11) ein, so kann man das Integral auswerten und erhält:

$$M_0 = I_0 + \frac{\varepsilon^2}{6} I_0'' . \qquad (12)$$

Zweimalige Differentiation dieser Gleichung ergibt annähernd:

$$M_0'' = I_0'' ,$$

so daß man statt (12) schreiben kann:

$$I_0 = M_0 - \frac{\varepsilon^2}{6} M_0'' . \qquad (13)$$

Aus einem bestimmten Wert der experimentellen Kurve und dessen zweiter Abteilung an der Stelle läßt sich also annähernd der entsprechende Wert für unendlich schmales Fenster ermitteln. Liegt M_0 in einem Maximum oder Minimum, so findet man M_0'' sofort aus der Krümmung.

$$M_0'' = \pm \frac{1}{\varrho} \quad \text{(s. Fig. 5)}.$$

Ganz allgemein kann man M_0'' folgendermaßen erhalten (Fig. 5). Außer M_0 bestimme man noch die zwei Werte $M(\vartheta_0 + h)$ und $M(\vartheta_0 - h)$. Entwickelt man diese beiden Werte nach Potenzen von h und addiert die so erhaltenen Gleichungen, so erhält man ebenfalls unter der Annahme, daß $M(\vartheta)$ eine Funktion ist, deren vierte und höheren Ableitungen verschwinden,

$$M_0'' = \frac{M(\vartheta_0 + h) - 2M_0 + M(\vartheta_0 - h)}{h^2} . \qquad (14)$$

Mit Hilfe von (13) und (14) ist es also möglich, die Korrektion g an der experimentellen Kurve vorzunehmen. Die Genauigkeit dieses Verfahrens wurde zunächst an Hand eines CCl_4-Beispieles geprüft. Die dadurch entstehende neue Unsicherheit ist in diesem Falle klein gegenüber den Versuchsfehlern, so daß man nun in der Lage ist, alle experimentellen Kurven untereinander und mit der Theorie zu vergleichen.

Nachdem eine Reihe von fünf Aufnahmen korrigiert war für g–d, wurde hieraus ein Mittelwert gebildet. Er läßt sich auftragen als Funktion von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ (Fig. 7) und vergleichen mit der Rechnung, korrigiert für a und b [Klammerausdruck (8)]. Die noch vorhandenen Abweichungen in der Intensität liegen innerhalb

der Fehlergrenze von $\pm$ 5 Proz. So weit es diese Methode erlaubt, kann man also sagen, daß für CCl_4 eine befriedigende Übereinstimmung erreicht worden ist und daß die Abweichungen

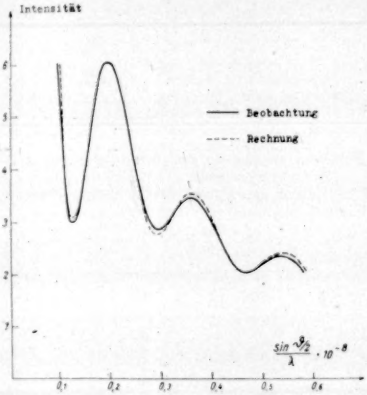

Fig. 7. Mittelwert CCl_4 mit Monochromator.

von der Theorie, die man durch die Temperaturbewegung zu erklären versuchte, zurückzuführen sind auf die bisher benutzte inhomogene Spektralverteilung. Es liegt nahe, zu vermuten, daß auch in anderen Fällen, wie z. B. $SiCl_4$, $CHCl_3$ die Verwendung eines Monochromators eine bessere Übereinstimmung ergeben wird.

IV. Beseitigung des Temperatureinflusses.

In Abschnitt II Fig. 3 wurde gezeigt, daß bei einer Temperaturerhöhung bis 350° C eine unerklärliche Vertiefung in der Gegend des ersten Minimums auftritt. Bei der Wiederholung dieser Versuche mit Monochromator bleibt diese Erscheinung in demselben Maße bestehen, so daß eine Deutung auf Grund der bisher benutzten inhomogenen Strahlung nicht in Frage kommt. Vielmehr ist dafür verantwortlich zu machen die verschiedene Lage der gesamten Anordnung in bezug auf die einzelnen Teile des Filmes. So kann z. B. ein Temperaturgradient in der nächsten Umgebung der Austrittsfolie Gasschichten von verschiedenen Absorptionskoeffizienten hervorrufen, was sich bei kleinen Streuwinkeln anders auswirkt als bei 90°, und zwar im richtigen Sinne. Eine weitere Möglichkeit, diese Erscheinung zu erklären, besteht darin, daß die durch die große Hitze erzeugten ultraroten Strahlen das schwarze Papier durchdringen und im Sinne des Herschel-Effektes (30) eine Aufhellung bewirken. Speziell durch die Heizung l (Fig. 2) kann die Intensität der ultraroten Strahlung und damit die Aufhellung bei kleinen Winkeln sehr viel größer sein als bei 90°.

Um solche Einflüsse zu vermeiden, wurden die Versuchsbedingungen etwas abgeändert. Fig. 8 zeigt einen Schnitt durch die Ebene, in der die Röntgenstrahlen nunmehr verlaufen sollen. An einem längeren Glasstab GS wurde ein s-förmig gebogenes und mit einem Fenster $2a$

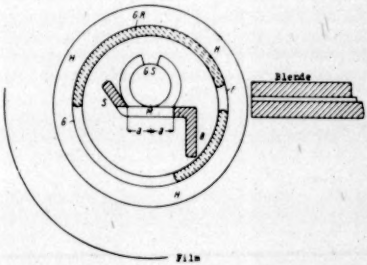

Fig. 8. Schnitt durch die zweite Streukammer.

versehenes Feinsilberblech SB befestigt. Die Mitte des Fensters fällt zusammen mit dem Mittelpunkt M des Filmkreises. Über diesen Glasstab wurde ein noch viel längeres Glasrohr GR geschoben, welches an den beiden Stellen, wo die Röntgenstrahlen hindurchtreten sollen, zwei Öffnungen hat und dessen Mitte wieder mit M zusammenfällt. Über den Öffnungen liegt eine Glimmerfolie GF, die, ähnlich wie in Abschnitt II schon beschrieben, mit Hilfe von Feinsilberblech und Silberchlorid gasdicht auf das Glasrohr gekittet wurde. Über das Glasrohr wird eine rohrförmige elektrische Heizung H geschoben, die ebenfalls Öffnungen trägt an den Stellen, wo die Röntgenstrahlen hindurchtreten sollen. Der Primärstrahl tritt durch die Blende ein und wird bei S absorbiert. Auf seinem Wege im Glasrohr wird er an dem sich dort befindenden Gas gestreut. Für den hier in Frage kommenden Winkelbereich bis 90° durchlaufen die Strahlen annähernd dieselbe Weglänge im Gas, so daß eine diesbezügliche Korrektion überflüssig ist. Weiter haben sowohl die Austrittsfolie G wie die Heizung H dieselbe Lage für alle Teile des Filmes. Die oben beschriebenen Einflüsse dürfen sich also bei dieser Anordnung nicht mehr bemerkbar machen. In der Tat lassen sich die so gemachten Monochromatoraufnahmen von CCl_4 bei 100° C und 320° C nicht mehr voneinander unterscheiden. Auch diese Aufnahmen sind bei

der Mittelwertbildung in Abschnitt III, Fig. 7 berücksichtigt worden. Das Anbringen der Korrektion f ist dabei überflüssig. Der Fortfall dieser Korrektion macht sich besonders bemerkbar, wenn man bei sehr kleinen Streuwinkeln messen will. Auch zu diesem Zwecke dürfte die Anordnung der Fig. 8 besonders geeignet sein.

V. Zusammenfassung.

1. Eine Anordnung wird beschrieben, mit deren Hilfe es möglich ist, Röntgeninterferenzen an Gasen von hoher Temperatur zu beobachten.
2. Mit dieser Anordnung werden Streukurven von CCl_4 bei 100° C und 350° C beobachtet, und es wird festgestellt, daß ein Temperatureffekt vorhanden ist, der nicht durch Atomschwingungen erklärt werden kann.
3. Die Atomschwingungen und deren Einfluß auf die Röntgeninterferenzen bei Gasen und bei Kristallen werden miteinander verglichen.
4. Die Verwendung von streng monochromatischen Strahlen ergibt für CCl_4 eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment auch ohne Berücksichtigung der Atomschwingungen.
5. Der unter 2 erwähnte scheinbare Temperatureffekt wird durch eine verbesserte Anordnung beseitigt.

Es ist mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle Herrn Professor Debye für die Anregung zu dieser Arbeit und für die dauernde Förderung herzlichst zu danken.

Literaturverzeichnis.

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.
3) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.
4) H. B. Weiser und G. E. Wightman, Journ. of Phys. Chem. **23**, 415, 1919.
5) W. A. Roth, Ginsberg u. Lassé, Zeitschr. f. Elchem. **30**, 417, 1924.
6) C. Benedicks, Physik. Zeitschr. **32**, 561, 1931.
7) E. Jönsson, Diss. Upsala 1928.
8) E. O. Wollan, Phys. Rev. **37**, 862, 1931.
9) H. Gajewski, Physik. Zeitschr. **33**, 122, 1932.
10) R. W. James, Physik. Zeitschr. **33**, 737, 1932.
11) P. Debye, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. **15**, 678, 738 und 857, 1913.
P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.
12) I. Waller, Zeitschr. f. Phys. **17**, 398, 1923.
I. Waller, Diss. Upsala 1925.
I. Waller u. R. W. James, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 214, 1927.
13) P. Debye, Proc. Phys. Soc. **42**, 340, 1930.
P. Debye, Centenary Meeting of the British Association, London 1931.
14) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 740, 1931.
15) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **33**, 688, 1932.
16) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **74**, 295, 1932.
17) H. Richter, Physik. Zeitschr. **33**, 587, 1932.
18) R. W. James u. G. W. Brindley, Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 155, 1928.
19) J. Thibaud u. J. J. Trillat, Zeitschr. f. Phys. **61**, 816, 1930; **64**, 191, 1930.
20) H. H. Meyer, Ann. d. Phys. **5**, 701, 1930.
21) W. v. d. Grinten, Physik. Zeitschr. **33**, 769, 1932.
22) P. A. Ross, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 433, 1928.
23) E. Wagner u. H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **68**, 369, 1922.
24) Vorschriftenbuch des VDE., Berlin 1930; E. T. Z. 594 u. 862, 1926.
25) H. Starke u. R. Schroeder, Arch. f. Elektrot. **20**, 115, 1928; E. T. Z. S. 1443, 1928.
26) H. Ott, Physik. Zeitschr. **27**, 598, 1926.
27) D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 111 u. 426, 1928; **25**, 225, 1929.
28) R. W. James u. G. W. Brindley, Phil. Mag. **12**, 81, 1931; Zeitschr. f. Krist. **78**, 470, 1931.
29) W. Heisenberg, Physik. Zeitschr. **32**, 737, 1931.
30) Handb. der wissensch. und angew. Phot. V, 315. W. Leszynski, Zeitschr. f. wiss. Phot. **24**, 275, 1926.

(Eingegangen am 17. Juli 1933.)

Über die Beweglichkeit positiver Ionen in Gasen.

Von T. Edqvist.

1.

Es handelt sich hier um die Berechnung der Beweglichkeit $k\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ eines positiven Ions in einem Gase, das keinen Extremwerten in bezug auf Druck, Temperatur und elektrische Feldstärke ausgesetzt ist. In einem ionisierten Gas gibt es fast immer eine Reihe von Ionengruppen mit verschiedenen Beweglichkeiten, so daß man gewissermaßen von einem Ionenspektrum reden kann. Verfeinerte experimentelle Methoden dürften durch genaue Geschwindigkeitsmessungen eine Ionenspektroskopie möglich machen (wenn das Verhältnis zwischen der Masse des Ions und derjenigen des Gasmoleküls nicht groß ist). Die größte Schwierigkeit dabei ist, daß außer Ionen, die von den eigenen Molekülen des Gases aufgebaut sind, bei den geringsten Spuren von Verunreinigungen auch solche Ionen sehr leicht auftreten, die zum Teil oder ganz aus fremden Molekülen bestehen und sich in den meisten Fällen jeder Kontrolle entziehen.

Für die Berechnung von Ionenbeweglichkeiten sind mehrere Formeln vorgeschlagen worden[1]), aber man hat bei ihrem Gebrauch nicht viel Glück gehabt. Den besten Erfolg hat wohl H. R. Hassé[2])

1) Wo Literaturangaben fehlen, sind sie im Handb. d. Phys. XXII, in dem Kapitel „Die Ionen in Gasen" von K. Przibram zu suchen.

2) Phil. Mag. **1**, 139, 1926; gemeinsam mit W. R. Cook, Phil. Mag. **12**, 554, 1931.

mit seinen eingehenden Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Langevinschen Formel von 1905 erreicht.

Verfasser beabsichtigt nun, die theoretisch sorgfältig begründete Formel von P. Lenard (1900 bis 1920) mit Rücksicht auf die elektrischen Kräfte zwischen Ion und Molekül praktisch zu prüfen.

2.

Lenards Formel kann in folgender Weise geschrieben werden:

$$k = \frac{Len}{300\pi\varrho W s^2} \cdot \qquad (1)$$

Hier bedeutet en die Ionenladung (e = die Elementarladung $4{,}77 \cdot 10^{-10}$; n = eine ganze Zahl, gewöhnlich = 1); ϱ ($g \cdot cm^{-3}$) und W ($cm \cdot sec^{-1}$) sind die Dichte und die mittlere molekulare Geschwindigkeit desjenigen Gases, in welchem das Ion sich befindet. Lenards Faktor L wird durch die Gleichung bestimmt

$$L = \frac{3\sqrt{x(x+1)}}{4x+3}\left(\frac{4}{\pi x}+1\right), \qquad (2)$$

wo

$$x = \frac{\text{Masse eines Moleküls des umgebenden Gases}}{\text{Masse des Ions}} \cdot \qquad (3)$$

Für die Größe x schlage ich den Namen Komplexzahl vor. Für monomolekulare Ionen mit $x = 1$ wird $L = 1{,}378$. Tabelle I gibt L als Funktion von x.

Tabelle I.

x	L	x	L	x	L
0	∞	0,25	2,555	8	0,8430
0,000001	1274	0,50	1,843	10	0,8246
0,00001	402,6	1	1,378	12	0,8127
0,0001	127,4	2	1,092	14	0,8039
0,001	40,26	3	0,9868	16	0,7971
0,01	12,64	4	0,9307	∞	0,7500
0,05	5,686	5	0,8962		
0,10	4,019	6	0,8782		

Der im Nenner vorkommende Faktor s wird ursprünglich als die Summe der mittleren Radien von Ion und Molekül definiert. Wenn man nun für monomolekulare Ionen s durch den gaskinetisch berechneten Wert des Moleküldurchmessers σ ersetzt, wird man gewöhnlich viel zu große k-Werte im Vergleich mit den experimentell gefundenen erhalten. Man kann dies dadurch zu erklären versuchen, daß die Ionen komplex sein sollen, aber man kommt dann oft auf unwahrscheinlich große Komplexzahlen.

Um s-Werte, größer als σ zu erhalten, ohne sich an eine ausgeprägte Clusterhypothese anschließen zu müssen, habe ich postuliert, daß s derjenige Abstand zwischen den Schwerpunkten eines Moleküls und eines Ions ist, für welchen der Maximalwert ihres gegenseitigen Potentials den molekularen Energiewert $\frac{3}{2}kT$ annimmt.

Der Buchstabe k bedeutet hier die Boltzmannsche Konstante ($1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg. grad^{-1}) und T die absolute Temperatur. Der Abstand s soll von der Komplexzahl unabhängig sein; man denke sich ein hochkomplexes Ion ungefähr wie eine ringförmige Anordnung von neutralen Molekülen um ein geladenes Molekül oder Atom als Kern.

Wenn das elektrische Feld in der Nähe eines Moleküls durch das Feld eines Dipols mit dem Dipolmoment ae ersetzt werden kann, so findet man aus der Potentialentwicklung, die z. B. von P. Debye[1]) gegeben worden ist, daß der eben erwähnte Maximalwert $\frac{ae^2n}{s^2}$ ist. Nach unserer Grundforderung ist also

$$\frac{ae^2n}{s^2} = \frac{3}{2}kT. \qquad (4)$$

Weiter nehme ich an, daß das gegenseitige Potential zweier Moleküle im Abstand σ ebenfalls gleich $\frac{3}{2}kT$ ist. Wenn σ im Vergleich zu a groß wäre, so könnte man nach H. Schmick[2]) dieses Potential gleich $\frac{2(ae)^4}{3kT\sigma^6}$ setzen.

Diese Voraussetzung ist hier schlecht erfüllt, wo σ dem gaskinetisch berechneten Moleküldurchmesser gleichkommt, aber weil σ nach einer ungefähren Schätzung noch einige Vielfache von a ausmacht, setze ich als eine grobe Annäherung

$$\frac{2(ae)^4}{3kT\sigma^6} = \frac{3}{2}kT. \qquad (5)$$

Aus den Gleichungen (4) und (5) erhält man

$$s^2 = \left(\frac{2e^2n^2\sigma^3}{3kT}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \qquad (6)$$

Wenn dieser s^2-Wert in Gleichung (1) eingesetzt wird, fällt die Ionenladung en aus der Formel fort.

Bei den numerischen Anwendungen habe ich stets den Moleküldurchmesser σ aus folgendem Ausdruck für die innere Reibung (bei 0°C) berechnet[3]).

$$\eta = \frac{0{,}3503\varrho W}{N\pi\sqrt{2}\sigma^2} \cdot \qquad (7)$$

Hier bedeutet η der Koeffizient der inneren Reibung (in CGS-Einheiten) und N die Anzahl der

1) Physik. Zeitschr. **21**, 178, 1920.
2) Physik. Zeitschr. **39**, 633, 1928.
3) G. Jäger, Fortschritte der kinet. Gastheorie.

Moleküle in 1 ccm bei 760 mm *Hg* und 0°C ($2{,}707 \cdot 10^{19}$).

Nach bekannten Formeln aus der kinetischen Gastheorie ist $W = \frac{4G}{\sqrt{6\pi}}$ und $G = \left(\frac{3p}{\varrho}\right)^{\frac{1}{2}}$, wo $p = 1{,}0132 \cdot 10^6$ dyn. cm^{-2}. Hierdurch bekommt man

$$\sigma = \left(\frac{0{,}7006\sqrt{p\varrho}}{N\pi^{3/2}\eta}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{8}$$

Aus den Gleichungen (1), (6) und (8) erhält man endlich (mit $L = 1{,}378$)

$$k = 2{,}143\left(\frac{\eta^6}{\varrho^7}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{9}$$

Diese einfache Formel soll also die Beweglichkeit von monomolekularen positiven Ionen in Dipolgasen bei 760 mm *Hg* und 0°C geben, unter Voraussetzung, daß man den Molekulardurchmesser nach Gleichung (8) berechnen darf.

3.

Die oben entwickelten Formeln sind nicht anwendbar für einige Gase (z. B. Luft), deren elektrisches Molekularfeld durch eine Quadrupolmodelle besser beschrieben werden kann. Die Modelle sei als eine Stange von der Länge $2a$ gedacht, eine positive oder negative Ladung e an jedem Ende tragend, und mit einer Ladung $2e$ von entgegengesetztem Zeichen in der Mitte. Nach der schon erwähnten Potentialentwicklung bekommt man jetzt statt (4) die Gleichung

$$\frac{2a^2e^2n}{s^3} = \frac{3}{2}kT. \tag{10}$$

Debye (a. a. O.) hat für das Potential zweier Moleküle aufeinander den Ausdruck $3\alpha(2a^2e)^2/\sigma^8$ hergeleitet, wo der Faktor α aus der für Gase annähernd geltenden Gleichung (11) berechnet werden kann

$$4\pi N_L\alpha = (D-1)\frac{M}{\varrho}. \tag{11}$$

Hier bedeutet D die Dielektrizitätskonstante und M das Molekulargewicht des Gases; N_L ist die Loschmidtsche Zahl ($6{,}067 \cdot 10^{23}$).

Der Gleichung (5) analog erhält man also

$$\frac{3\alpha(2a^2e)^2}{\sigma^8} = \frac{3}{2}kT. \tag{12}$$

Aus den Gleichungen (10) und (12) bekommt man

$$s^2 = \left(\frac{2e^2n^2\sigma^8}{9\alpha kT}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{13}$$

oder nach Einsetzung des α-Wertes

$$s^2 = \left[\frac{8\pi N_L e^2 n^2 \varrho \sigma^8}{9kT(D-1)M}\right]^{\frac{1}{3}}. \tag{14}$$

Man sieht, daß, wenn man s^2 nach (13) oder (14) in Gleichung (1) setzt, so wird k nicht wie in Dipolgasen von der Ionenladung unabhängig, sondern steigt mit der Kubikwurzel aus derselben.

Aus den Gleichungen (1), (8) und (14) erhält man (mit $L = 1{,}378$) die Formel

$$k = 25{,}49\frac{\sqrt[3]{(D-1)M\eta^4}}{\varrho^{5/2}}. \tag{15}$$

Diese Formel soll also die Beweglichkeit von monomolekularen positiven Ionen mit einfacher Ladung in Quadrupolgasen geben unter denselben Voraussetzungen wie für Gleichung (9).

4.

Nach Vorstehendem gehen folgende Schlüsse hervor.

a) Die Beweglichkeit ist von der Ionenladung gar nicht oder nur wenig abhängig. J. Franck und W. Westphal haben auch bei Versuchen mit einfach und doppelt geladenen Ionen dieselbe Beweglichkeit für die beiden Ionengruppen gefunden.

b) Für alle Gase gilt es, daß die Ionenbeweglichkeit dem Drucke umgekehrt proportional ist, was experimentell bestätigt worden ist.

c) Wenn der Moleküldurchmesser mittels der Gleichung (8) berechnet werden kann und man (nach W. Sutherland) die Temperaturabhängigkeit des Reibungskoeffizienten[1]) durch Gleichung (16) ausdrückt

$$\eta_T = \eta_{T_1}\sqrt{\frac{T}{T_1}\cdot\frac{1+\frac{C}{T_1}}{1+\frac{C}{T}}}, \tag{16}$$

wo C die Sutherlandsche Konstante und T die absolute Temperatur ist, so erhält man für die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit folgende Formeln:

In Dipolgasen bei konstantem Druck,

$$k_T = k_{T_1}\left[\left(\frac{T}{T_1}\right)^7\cdot\left(\frac{T_1+C}{T+C}\right)^3\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{17}$$

in Quadrupolgasen bei konstantem Druck,

$$k_T = k_{T_1}\left[\left(\frac{T}{T_1}\right)^{13}\cdot\left(\frac{T_1+C}{T+C}\right)^8\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{18}$$

1) G. Jäger, Fortschritte der kinet. Gastheorie.

Leider sind nur wenige Messungen gemacht worden. Die einzigen Zahlwerte, die ich besitze, gelten Beobachtungen in Luft von P. Phillips und Henry Erikson. Die Figur zeigt, inwieweit sich ihre Werte an Gleichung (18) anschließen.

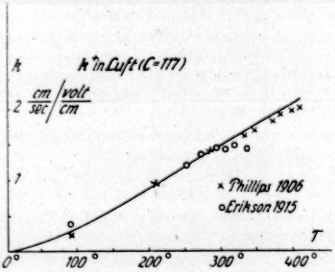

Fig. 1.

Phillips hat direkt bei konstantem Druck, Erikson bei konstanter Dichte gemessen. Die Werte von Erikson sind auf konstanten Druck durch Multiplikation mit $\frac{T}{273}$ umgerechnet worden. Dann sind die Werte so reduziert worden, daß sie bei $T = 285$ mit denen von Phillips zusammenfallen. Bei der Konstruktion der theoretischen Kurve habe ich $C = 117$ und (nach Phillips) $k_{285} = 1{,}39$ gesetzt.

d) Von dem kleinen Ladungseffekt in Quadrupolgasen abgesehen, wirkt das Ion selbst nur durch seine Komplexzahl auf die Beweglichkeit ein. Aus Tabelle I geht hervor, daß Lenards Faktor sich für größere x-Werte nur sehr langsam ändert. Hierdurch erklären sich Beobachtungen von G. C. Grindley und A. M. Tyndall[1]) und anderen Forschern, daß artfremde Ionen in einem Gas sich mit nahezu derselben Geschwindigkeit bewegen wie die eigenen Ionen des Gases. So hat Erikson gefunden, daß Teilchen mit Atomgewichten von über 200 in einem Gase Beweglichkeiten von nahezu gleicher Größe haben wie die Ionen dieses Gases selbst. Als er aber findet, daß Wasserstoffionen in Luft dieselbe Beweglichkeit wie Luftionen besitzen, so hat er wahrscheinlich komplexe Ionen gemessen, um so mehr, als es sich ergab, daß diese Ionen auf dieselbe Weise wie Luftionen alterten. Weil Lenards Faktor für kleine x-Werte sehr schnell steigt, sollen leichte Ionen, in schwerere Gase geschickt, erhöhte Beweglichkeiten zeigen. Etwas Derartiges hat auch G. Rothgießer für Wasserstoffionen in CO_2 beobachtet.

1) Phil. Mag. **48**, 711, 1924.

Es möchte hier erwähnt werden, daß neulich L. B. Loeb[1]), Tyndall und C. F. Powell[2]) und Powell und Luang Brata[3]) sehr große Beweglichkeiten von Alkaliionen in Edelgasen (auch in N_2 und H_2) gefunden haben. So hat z. B. Loeb für Na^+ in Helium den kolossalen Wert $k = 30$ erreicht. Solche gewaltige Beweglichkeitswerte können nach unseren theoretischen Ansätzen nicht ohne weiteres erklärt werden. Vermutlich hat ein Alkaliion einen solchen elektrischen Bau, daß das maximale Potential zwischen Molekül und Ion sich für einen gegebenen s-Wert bedeutend kleiner erweist als was im linken Glied der Gleichung (10) dargestellt ist. Nach den Messungen von Powell und Brata scheint auch die Einwirkung des umgebenden Gases auf die Beweglichkeit des Alkaliions eine recht große zu sein.

5.

Tabelle II.

Gas	k nach Gl. (9) berechnet	k bei Zimmertemperatur beobachtet und auf atmosphär. Druck umgerechnet
Ammoniak NH_3	1,07	0,74 (W 09)
Wasser H_2O	1,05	0,62 (L u. C 26)
Schwefelwasserstoff H_2S	0,70	0,71 (L u. D 28)
Äthylalkohol C_2H_6O....	0,43	0,34 (W 09); 0,39 (W 17); 0,36 (Y 18)
Azeton C_3H_6O	0,31	0,31 (W 09); 0,24 (Y 18)
Schwefeldioxyd SO_2....	0,40	0,44 (W 09); 0,41 (W 17); 0,41 (Y 18); 0,48 (L u. D 28)
Äthylchlorid C_2H_5Cl ...	0,33	0,30 (Y 18); 0,33 (L 25)
Äthyläther $C_4H_{10}O$	0,24	0,29 (W 09); 0,27 (W 17); 0,19 (L 25)
Äthylazetat $C_4H_8O_2$	0,25	0,31 (W 09); 0,23 (Y 18)
Methylbromid CH_3Br ..	0,30	0,29 (W 09); 0,250–0,355 (F 31)

W = Wellisch; L u. C = Loeb und Condon; L u. D = Loeb und Du Sault; Y = Kia Lok Yen; L = Loeb; F = Fontell [Commentat. Soc. Sci. Fenn. 5, 1931]

Bei den numerischen Rechnungen hier und im folgenden sind fast alle gebrauchten Konstantwerte dem Landolt-Börnstein (fünfte Auflage mit Ergänzungsbänden) entnommen.

In den meisten dieser Gase sollten also die positiven Ionen monomolekular sein. Die Abweichungen von dieser Regel für NH_3 und H_2O deuten darauf hin, daß in diesen die Ionen komplex sind mit $x = 3$.

1) Phys. Rev. **36**, 790, 1930; **37**, 1705, 1931; **38**, 546, 1931; **38**, 586, 1931; **41**, 261, 1932.
2) Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 145, 1932.
3) Proc. Roy. Soc. London (A) **138**, 117, 1932.

6.

Tabelle III.

Gas	k (20° C) nach Gl. (15) u. (18) berechnet	k bei Zimmertemperatur und atmosphär. Druck beobachtet
Wasserstoff H_2 ..	9,89	Siehe unten
Helium He	8,31	
Luft	1,58	
Stickstoff N_2	1,45	Bei neueren Messungen hat man Werte, denen in Luft nahe gleichkommend, gefunden.
Sauerstoff O_2	1,48	
Argon Ar	1,41	1,37 (Franck 10)
Methan CH_4	1,75	1,84 (Todd 11)
Kohlenoxyd CO (mit $x = 1$)	1,54	
Kohlenoxyd CO (mit $x = 3$)	1,10	1,10 (Wellisch 09)
Kohlendioxyd CO_2	0,78	0,76–0,86 (Handb. d. Physik XXII, 1926)
Stickoxydul N_2O.	0,82	0,82 (Wellisch 09)

a) Wasserstoff. Der für 20° C berechnete Wert 9,89 stimmt mit keinem beobachteten Wert unmittelbar überein. Nichtsdestoweniger scheint es möglich zu sein, mit den neuesten Beobachtungsresultaten eine gute Übereinstimmung zu erreichen. H. D. Smyth, der beschleunigte Wasserstoffionen in eine Art Massenspektrographen schickte, fand dabei die Ionengattungen H^+, H_2^+ und H_3^+. Wenn man die k-Werte für diese Ionen mit $x = 1/2$, $x = 1$ und $x = 1^1/_2$ berechnet und sie mit den Messungen von Norris E. Bradbury[1]) vergleicht, ergibt sich folgende Zusammenstellung:

Ionen	H^+	H_2^+	H_3^+
k (berechnet).....	13,2	9,89	8,6
k (nach Bradbury)	13,1	—	8,2

Man könnte dann vielleicht die Behauptung wagen, daß in reinstem Wasserstoff die vorherrschenden Ionen H^+ und H_3^+ sind.

Bei einem Versuch von Loeb[2]), wo er Na^+-Ionen in Wasserstoff schickte, ergab sich zuerst $k = 17{,}5$, was wohl die Beweglichkeit des Na^+-Ions in H_2 darstellt. Schon nach 10^{-4} sec. wurde plötzlich $k = 13{,}5$ erhalten, wonach die Beweglichkeit sich langsam verminderte, um endlich den Wert $k = 8{,}4$ zu erreichen. Im Vergleich zu obenstehenden Werten liegt die Erklärung nahe bei der Hand, daß die Ladung des Na^+-Ions sehr rasch auf ein H-Atom übergegangen ist und daß sich nach einiger Zeit um diesen Kern ein H_3^+-Ion ausgebildet hat. Frühere Forscher haben freilich weit niedrigere Werte als die Bradburys gefunden und zwar in der Nähe von $k = 6$. Zweifellos rührt dies von ungenügender Reinigung des Gases her, so daß die Bildung von komplexen Ionen unbestimmter Art begünstigt worden ist. Bei einem Kontrollversuche, wo H_2 nur durch flüssige Luft geleitet, aber sonst keiner Reinigung unterworfen wurde, erhielt auch Bradbury den Wert $k = 6{,}8$.

b) Helium. Man hatte früher keine größeren Beweglichkeiten als etwa $k = 6$ gefunden, was nach neueren Ergebnissen auf das Auftreten von Verunreinigungen geschoben werden muß. Bei Versuchen von Bradbury trat sehr oft ein Ion mit $k = 17$ auf. Tyndall und Powell erhielten auch eine Ionengruppe von derselben Beweglichkeit. Bei späteren Versuchen[1]), denen man großes Vertrauen schenken muß, fanden sie in reinstem Helium nur eine einzige Gruppe mit der hohen Beweglichkeit $k = 21{,}4$. Vorläufig muß man annehmen, daß dies das wirkliche monomolekulare positive Heliumion ist (bei 20° C und 760 mm Hg). Es ist von Interesse, mit Annahme des Wertes $k = 21{,}4$ als für $x = 1$ geltend, nach Gleichung (1) weiterzurechnen. Setzt man nämlich $x = 2$, erhält man $k = 16{,}96$, ein Wert, der mit dem eben erwähnten $k = 17$ identisch ist. Das letztgenannte Ion scheint also He_2^+ zu sein[2]). Der Wert 21,4 läßt sich aus Gleichung (15) nicht berechnen; vom Heliumion in He gilt dasselbe, was von den Alkaliionen in Edelgasen schon gesagt ist.

c) Luft. Bei Arbeiten in besonders gut gereinigter Luft haben einige neuere Forscher drei Hauptgruppen von Ionen gefunden. Es ist anzunehmen, daß diese Gruppen den Komplexzahlen $x = 1/2$, $x = 1$ und $x = 2$ (oder mehr) entsprechen, so daß also Atomionen, monomolekulare Ionen und komplexe Ionen nebeneinander bestehen können. Zur Prüfung ziehe ich Werte von H. Schilling[3]), N. Fontell[4]) und Bradbury[5]) heran.

k in Luft bei etwa 20° C und atmosphärischem Druck:

Berechnet:

2,11 (mit $x = 1/2$) 1,58 (mit $x = 1$) 1,25 (mit $x = 2$)

Beobachtet von:

Schilling	2,00	1,6–1,7	1,27
Fontell	—	1,63	1,23
Bradbury	2,21	1,59	—

1) Phys. Rev. **40**, 508, 1932.
2) Phys. Rev. **38**, 549, 1931.

1) Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 125, 1931.
2) Theorie für die Bildung des He_2^+-Ions von E. Majorana, N. Cimento VIII, 22, 1931.
3) Ann. d. Phys. **83**, 23, 1927.
4) Commentat. Phys. Math. Soc. Sci Fenn. **23**, 1931.
5) Phys. Rev. **40**, 508, 1932.

7.

Für einige Gase (Wasserstoff, Helium, Luft) tritt eine auffallende Unstimmigkeit zwischen den Beobachtungsresultaten älterer und neuerer Forscher hervor. So geben z. B. die besten der neueren Messungen etwa $k = 1{,}6$ als gewöhnlichste Beweglichkeit positiver Ionen in Luft. Ältere Messungen geben statt dessen nur $k = 1{,}4$. Die einfachste Erklärung für diesen beträchtlichen Unterschied ist, daß bei den älteren Untersuchungen Spuren von Verunreinigungen mit einem Molekulargewicht von etwa 18 (also H_2O oder NH_3) in den Meßräumen vorhanden gewesen sind. Erikson[1]) hat auch festgestellt, daß Kühlung der Gasproben mittels flüssiger Luft (was früher oft unterlassen wurde) notwendig ist, um zuverlässige Werte zu bekommen. In reiner und trockener Luft fanden Overton, Luhr und Bradbury[2]) $k = 1{,}6$. Wenn aber feuchte Luft eingelassen wurde, ging dieser Wert auf 1,4 zurück. Wenn man für Luft als „Molekulargewicht" den plausiblen Wert 28,8 wählt, so wird für das komplexe Ion die Komplexzahl $x = (28{,}8 + 18)/28{,}8 = 1{,}63$, wovon man $L = 1{,}18$ und dann $k = 1{,}35$ erhält. Eine recht eigentümliche Beobachtung von Erikson[3]) findet auch ihre Erklärung. Er hatte Ionen in Luft mit $k = 1{,}36$ gefunden. Wenn sie in feuchte Luft geschickt wurden, erhöhte sich die Beweglichkeit auf $k = 1{,}87$. Dieser Wert ging bald auf 1,36 zurück. Nach Erikson bedeutet der höhere Wert kurzlebige monomolekulare Wasserionen. Diese Vermutung ist mit der Theorie gut vereinbar, weil man für H_2O^+ in Luft $k = 1{,}78$ (bei 0° C) und $k = 1{,}95$ (bei 20° C) berechnet.

Betreffs Wasserstoff und Helium sei folgendes noch mitgeteilt:

Für ein Ion $(H_2 + H_2O)^+$ in H_2 ist

$$x = \frac{2 + 18}{2} = 10,$$

wovon $L = 0{,}8246$. Hierdurch bekommt man $k = 5{,}47$ (0° C) und $k = 5{,}92$ (20° C). Nach J. J. Thomson (Conduction of Electr. through Gases, 3rd. ed.) ist das Mittel aus 11 Bestimmungen (1900 bis 1913) von der Beweglichkeit positiver Ionen in Wasserstoff gleich 5,78.

Für ein Ion $(He + H_2O)^+$ in He berechnet man weiter $k = 4{,}89$ (0° C) und $k = 5{,}30$ (20° C). J. Franck und R. Pohl haben (1907) den Wert $k = 5{,}09$ gefunden.

1) Phys. Rev. **34**, 635, 1929.
2) Phys. Rev. **36**, 1394, 1930.
3) Phys. Rev. **33**, 403, 1929.

(Eingegangen 29. Juni 1933.)

Zur Erklärung der Plastizität in Einkristallen.

(Bemerkung zu einer gleichnamigen Arbeit von H. Schlechtweg.)

Von W. G. Burgers.

Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.

In einer Arbeit von H. Schlechtweg „Zur Erklärung der Plastizität in Einkristallen"[1]) wird der Unterschied zwischen theoretischer Festigkeit und experimenteller Plastizität in Kristallen, Singularitäten im Spannungszustand des beanspruchten Probestückes zugeschrieben. Man kann sagen, daß die Auffassung der meisten Forscher bezüglich dieser Frage im Wesen wohl hierauf hinauskommt[2]). Im allgemeinen werden die Singularitäten im Zusammenhang gebracht mit dem Auftreten von (a)mikroskopischen Inhomogenitätsstellen in der Struktur des undeformierten Kristalles, z. B. den Lockerstellen von Smekal oder den Sekundärgitterebenen der Zwickyschen Theorie der Mosaikkristalle. Diese Inhomogenitätsstellen geben Anlaß zu Gebieten geringerer Festigkeit den Gleitebenen entlang, wo, bei Beanspruchung des Kristalles durch eine relativ kleine äußere Kraft, Spannungskonzentration stattfinden kann und das tatsächliche Gleiten auf eine diskontinuierliche Weise (Gleitsprünge) eingeleitet werden kann[3]).

Der Zweck von Schlechtwegs Arbeit ist jedoch, zu zeigen, daß die Anwesenheit solcher (a)mikroskopischen Inhomogenitätsstellen in einem Kristall nicht erforderlich ist für das Verständnis des obengenannten Unterschiedes zwischen theoretischer und experimenteller Festigkeit. Nach der entwickelten Theorie kann dieser Unterschied seinen Grund haben, in dem, was man eine „makroskopische" Singularität im Spannungszustand nennen könnte, wie, z. B. bei der Dehnung eines Kristallstabes, dessen Ende fest eingeklemmt sind, in der Nähe der Einspannstellen, vorliegt, wo eine Biegegleitung nach Polanyi stattfindet[4]).

Ohne diese letzte Aussage zu verneinen, kann man bemerken[5]), daß eine solche makroskopische Biegegleitung nicht wesentlich ist für den Gleitprozeß in einem Einkristall. Sie tritt

1) H. Schlechtweg, Physik. Zeitschr. **34**, 404, 1933.
2) Man vgl. z. B. A. Smekal, Handb. d. physik. u. techn. Mechanik IV, 2, 1–153.
3) Vgl. z. B. K. Yamaguchi, Sc. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **11**, 236, 1929.
4) H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, Zeitschr. f. Phys. **12**, 104, 1923.
5) W. G. Burgers u. P. C. Louwerse, Zeitschr. f. Phys. **67**, 605–678, 1931 (S. 618, Fußnote); N. J. Seljakow, Zeitschr. f. Krist. **83**, 426, 1932.

nur auf, falls die Deformation eines Probestückes nicht gleichförmig über seinen ganzen Bereich stattfinden kann, wie es tatsächlich zutrifft bei dem von Schlechtweg besprochenen Prozeß; jedoch nicht, falls die Möglichkeit für Homogenität der Deformation vorliegt, wie z. B. wenn ein zylindrisches Probestück zwischen flachen Blöcken gestaucht wird[1]). Auch in diesem Fall wird jedoch der Unterschied zwischen theoretischer Festigkeit und experimenteller Plastizität gefunden. Die experimentelle Tatsache, daß die Interferenzflecken einer Laue-Aufnahme eines derartig deformierten Kristalles, wenn auch die Deformation mit möglichst vielen Vorsorgen ausgeführt wird[2]), nicht scharf begrenzt, sondern (auf eine im Zusammenhang mit den stattgefundenen Gleitungen kristallgeometrisch bestimmte Weise) gestreift sind, zeigt, daß auch in diesem Falle Krümmung von Gitterebenen stattfindet, welche jetzt jedoch nur in örtlichen Gebieten von (a)mikroskopischen Abmessungen vorliegt[3]). Unserer Meinung nach sind es gerade diese (a)mikroskopischen Biegegleitungen (und nicht eine makroskopische, welche eine Folge der speziellen Deformationsweise ist), welche einerseits wesentlich mit der Plastizität des Kristalles[4]) verknüpft sind und andererseits eine weitere Andeutung sind für die Anwesenheit von Strukturinhomogenitäten in „Realkristallen".

1) G. I. Taylor u. W. S. Farren, Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 529, 1926; **116**, 16, 1927; s. auch M. Straumamis, Über das Gleiten und Verfestigen von Zinkeinkristallen, Zeitschr. f. Krist. **83**, 29, 1932; A. E. van Arkel u. J. J. A. Ploos van Amstel, Rekristallisation von gedehnten Zinneinkristallen, Zeitschr. f. Phys. **62**, 46, 1933.

2) G. I. Taylor, Trans. Far. Soc. **24**, 121, 1928; K. Yamaguchi, l. c. **11**, 151, 1929; W. G. Burgers, Zeitschr. f. Phys., l. c.; kürzer in Metallw. **11**, 251, 1932; Nature **131**, 326, 1933.

3) Siehe für Mikrophotographien von Gleitlinien K. Yamaguchi, l. c. **8**, 289, 1928; M. Straumamis, l. c.; F. Sauerwald u. H. G. Sossinka, Zeitschr. f. Phys. **82**, 634, 1933.

4) Vgl. auch A. Smekal, l. c., S. 148/149.

Eindhoven, 17. Juni 1933.

(Eingegangen 22. Juni 1933.)

In dem vorstehenden Aufsatz wird die Ansicht vertreten, daß bei den Druckversuchen der zitierten Autoren ein gleichförmiger Deformationszustand vorliege, woraus sich dann ergeben würde, daß bei diesen Versuchen die Plastizität auf die Anwesenheit von Lockerstellen zurückzuführen sei. Daß andererseits bei noch so großer Sorgfalt die Verzerrung nicht als gleichförmig angesehen werden kann in einem schmalen Gebiet an den Enden der Probekörper, geben sowohl z. B. Taylor und Farren[1]) an als auch M. Knein[2]), der bewiesen hat, daß die beiden Kreise des zu drückenden Zylinders, die dessen Endflächen begrenzen, singuläre Linien des Spannungszustandes sind; man kann zwar den Einfluß dieser Singularitäten auf kleine Zonen begrenzen durch gutes Schmieren der Endflächen u. dgl., jedoch nicht zu Null machen. Selbst ohne Vorhandensein von Strukturinhomogenitäten können also beim Zug- und Druckversuch plastische Gleitungssprünge auftreten sowie in die Länge gezogene Laueflecke. — In bezug auf das Wesentliche beim Gleitprozeß: ob der Gleitungssprung veranlaßt ist durch eine Störung des Gitters, die durch eine Singularität des Spannungs- und Verformungszustandes hervorgerufen wird, oder durch Störungen, die etwa bei dem Wachsen des Kristalls aus der Schmelze entstanden, scheint mir ziemlich unwesentlich, und es kommt sicher beides vor; in beiden Fällen dürften die Sprünge in ähnlicher Weise vor sich gehen, wie in meinem früheren Aufsatz dargelegt. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß der Idealkristall plastisch gleiten kann.

1) G. J. Taylor u. W. S. Farren, l. c.

2) M. Knein, Abh. d. Aerod. Inst. d. Techn. Hochsch. Aachen, **7**, 1927.

Göttingen, den 6. Juli 1933.

Schlechtweg.

Bemerkung zu meiner Mitteilung: „Notiz zur Messung des absoluten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten".

(Physik. Zeitschr. **34**, 386, 1933.)

Von Josef Zahradníček.

Nach Erscheinen der obengenannten Mitteilung hatte Herr J. Obrist (Technische Hochschule, Brünn) die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß eine ähnliche Versuchsanordnung bereits von E. Hiedemann in der Physik. Zeitschr. **32**, 223, 645, 1931 beschrieben wurde[1]).

1) Vgl. auch Stewart und Satterly, Text-Book of Heat, S. 84, London 1917 (nach einer Mitteilung von Herrn L. M. Chatterjee in Patna, India).

(Eingegangen 14. Mai 1933.)

VORTRÄGE VON DER 16. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN-SACHSEN-SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 10.—12. JUNI 1933 IN FREIBERG i. SA.

Max Wien (Jena), Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten in hochfrequenten Feldern.

Das Verhalten einer Flüssigkeit gegenüber Wechselstrom ist von der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante abhängig. Die Leitfähigkeit ist in erster Linie bedingt durch die Zahl der Ionen und ihrer Beweglichkeit, und die Dielektrizitätskonstante entspricht annähernd derjenigen des Lösungsmittels. Die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit λ mit der Konzentration (Konzentrationseffekt), die früher auch bei starken Elektrolyten einer nicht vollständigen Dissoziation zugeschrieben wurde, haben Debye und seine Mitarbeiter auf eine Wirkung von Ionenwolken zurückgeführt. Nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie muß auch die Dielektrizitätskonstante (D) von der Konzentration abhängig sein und, wie λ, mit der Wurzel aus der Konzentration ansteigen. Dieser Konzentrationseffekt der Dielektrizitätskonstante ist ebenfalls experimentell bestätigt[1]).

Die Verhältnisse werden wesentlich komplizierter durch eine Reihe von „Effekten".

I. Der Spannungseffekt.

Frühere Versuche haben gezeigt, daß für sehr hohe Feldstärken der Wert der Äquivalentleitfähigkeit steigt und schließlich dem Grenzwert λ_∞ zustrebt, wie er für unendliche Verdünnung besteht. Ein experimentelles Ergebnis, das Joos und Blumentritt aus der erweiterten Debye-Onsagerschen Theorie herleiteten.

Bei schwachen Elektrolyten trat nun wieder ein neuer Effekt,

II. der Spannungsdissoziationseffekt,

auf. Es wurde eine Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Felde beobachtet, die viel größer war, als sie sich durch Ionenwolken erklären läßt, also auf einer Vermehrung der Ionen beruhen muß. Dieser Effekt, der zunächst bei Lösungen in Azeton und bei schwachen Säuren und Salzen gefunden wurde, ist jetzt auch für Basen (Ammoniak, Methylamin) und für Agar-Agar von Dr. Schiele festgestellt worden. Weitere Versuche hierüber sind noch im Gang. Fig. 1 zeigt nach Versuchen von F. Michels den Effekt für verschiedene Konzentrationen von Essigsäure

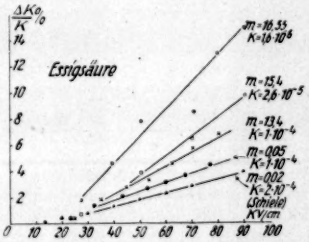

Fig. 1.

bis zu beinahe wasserfreier Essigsäure. Eine genauere Deutung der Einzelheiten dieses offenbar sehr häufigen Effekts läßt sich noch nicht geben; es muß die ganze Erscheinung durch weitere Versuche aufgeklärt werden.

III. Zeiteffekt.

Nach der Theorie von Debye-Falkenhagen kann der Konzentrationseffekt nicht nur durch hohe Felder vermindert bzw. aufgehoben werden, sondern auch durch sehr hohe Frequenzen. Frühere Versuche nach der Barrettermethode bei Wellenlängen bis zu 10 m herab und wässerige Lösungen mit verschiedenen Ionen hatten eine qualitative Bestätigung der Theorie ergeben. Gewisse Abweichungen machten es jedoch wünschenswert, größere Effekte zu studieren. Dies geschah einmal durch Verkürzung der Wellenlänge bis auf 1,3 m, das andere Mal durch Vermehrung der Viskosität der Lösung durch Zusatz von Zucker.

Die Figuren 2, 3, 4 zeigen einige Ergebnisse, die von Dr. Wenk mit sehr kurzen Wellen gewonnen worden sind[1]). Die Barrettermethode war dabei nur wenig verändert und machte auch

1) Bezüglich der Literatur vgl. Falkenhagen, „Elektrolyte", Leipzig 1932 (S. Hirzel).

1) Erscheint in den Annalen der Physik.

bei kurzen Wellen keine größeren Schwierigkeiten, so daß sowohl die Leitfähigkeit wie die Dielektrizitätskonstante auf wenige Promille genau gemessen werden konnten. In den Figuren ist der Zeiteffekt von λ nach oben, derjenige

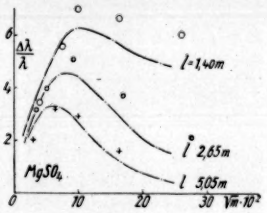

Fig. 2.

von D nach unten eingezeichnet, die Kurven entsprechen der Theorie, die Beobachtungen sind als Punkte, Kreise oder Kreuze eingezeichnet.

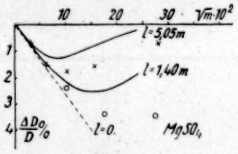

Fig. 3.

Die Versuche zeigen auch hier qualitative Übereinstimmung mit der Theorie, jedoch treten die Differenzen vor allem bei konzentrierteren Lö-

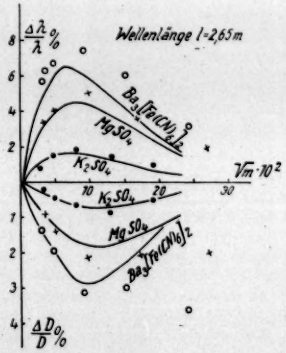

Fig. 4.

sungen stärker hervor, was auch zu erwarten war, da die Theorie nur für sehr verdünnte Lösungen gilt. Die Zeiteffekte sind sowohl bei λ wie bei D größer als die theoretischen Werte. Eine bessere Übereinstimmung ergab sich besonders bei der Dielektrizitätskonstante, wenn man an Stelle der Anfangsrelaxationszeit die Endrelaxationszeit[1]) einführt.

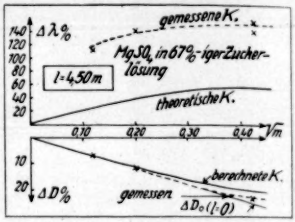

Fig. 5.

Versuche von Dr. Dobenecker[2]) an Salzlösungen, bei denen die Viskosität des Lösungsmittels durch Zusatz von Zucker wesentlich erhöht ist, ergaben sehr viel größere Effekte, insbesondere der Leitfähigkeit. Fig. 5 zeigt den gemessenen und den berechneten Zeiteffekt bei λ und D in einer 67prozentigen Zuckerlösung und bei einer Wellenlänge von 4,5 m. Die Vermehrung der Leitfähigkeit erreicht hier 150 Proz., gegenüber einem theoretischen Wert von etwa 60 Proz. Bei der Dielektrizitätskonstante sind ebenfalls Abweichungen vorhanden, wenn auch nicht in demselben Maße.

IV. Dipoleffekt.

Bei der Zuckerlösung trat eine Komplikation auf, die schon bei älteren Versuchen von Gärtner mit Glyzerin hervortrat, nämlich daß das Lösungsmittel selbst, in unserem Fall die Zuckerlösung, starke Verluste zeigt, die mit der Frequenz schnell wachsen (vgl. Fig. 6). Bei kon-

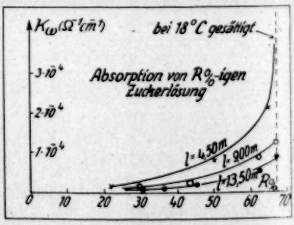

Fig. 6.

zentrierteren Zuckerlösungen steigt nach unseren Versuchen die scheinbare Leitfähigkeit bis

1) M. Wien, Ann. d. Phys. (V) **11**, 452. 1931.
2) Erscheint in den Annalen der Physik.

zu $K = 4 \cdot 10^{-4}$, während für langsame Schwingungen die Leitfähigkeit von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-7}$, also mehr als 1000mal kleiner ist. Diese hinzutretende scheinbare Leitfähigkeit des Lösungsmittels verursacht, da ja nur ein Vergleich zwischen Zuckerlösung und Zuckerlösung + Salz gemacht wurde, keinen systematischen Fehler bei der Zeiteffektmessung, solange der Dipoleffekt als additiv angenommen werden kann. Bei nicht zu konzentrierten Lösungen dürfte diese Annahme wohl zutreffen.

Bei wässerigen Lösungen von Essigsäure tritt nach Versuchen von Dr. Wenk ebenfalls ein starker Dipoleffekt auf bis zu ganz hohen Konzentrationen (Fig. 7). Wir sehen also, daß bei

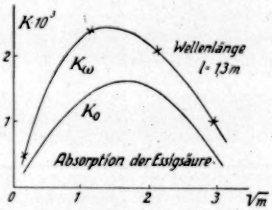

Fig. 7.

der Essigsäure alle Effekte vorhanden sind, Spannungseffekt, Spannungsdissoziationseffekt, Zeiteffekt, Dipoleffekt. Von diesen lassen sich der Spannungseffekt und der Spannungsdissoziationseffekt durch Messung mit niedriger Spannung vermeiden. Jedoch sind Zeiteffekt und Dipoleffekt schwer völlig voneinander zu trennen und ebenso der Spannungsdissoziationseffekt von einem gleichzeitigen Zeiteffekt.

Weitere Versuche bezüglich der Dipoleffekte sind in Bearbeitung, sowohl für Flüssigkeiten wie für feste Substanzen. Da es sich bei der Barrettermethode immer um Vergleich mit normalen Flüssigkeiten handelt, so liegt eine grundsätzliche Schwierigkeit darin, solche Normalflüssigkeiten zu finden, d. h. Flüssigkeitsgemische, bei denen D durch das Mischungsverhältnis und die Leitfähigkeit durch Zusatz von Salz in bekannter Weise verändert werden kann. Ich hoffe, daß Gemische von Wasser, Azeton, Benzol sich auch bei sehr kurzen Wellen als geeignet erweisen werden.

K. Sitte (Prag), Zur Theorie des β-Zerfalls. (Nach G. Beck und K. Sitte.)

Die experimentellen Untersuchungen an der β-Strahlung, wie sie vor allem in Cambridge gemacht wurden[1]), zwingen bekanntlich zu Schlüssen, die mit der Erfahrung aus allen anderen Gebieten der Physik in Widerspruch stehen. Denn da die Geschwindigkeitsverteilung der β-Strahlen auch bei Stoffen, bei denen gewiß kein γ-Strahlkontinuum vorkommt, über ein sehr weites Energieintervall kontinuierlich ist, kann hier die Zerfallsenergie keine charakteristische Konstante für den Prozeß sein. Das bedeutet aber, daß entweder die einzelnen Kerne einer und derselben radioaktiven Substanz sehr wesentlich voneinander verschieden sein müssen — ganz anders als bei den leichten Elementen, wo die Gleichheit aller Kerne sichergestellt ist — oder daß der Energiesatz für den β-Zerfall nicht mehr gilt. Diese letzte Möglichkeit wurde bekanntlich von Bohr[2]) vertreten. Die Experimente geben bis heute keinen Beweis für die Richtigkeit der einen oder der anderen Hypothese, obwohl natürlich die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung existiert; die Theorie andrerseits fand überhaupt keinen Weg zu einer quantitativen Behandlung des β-Strahlungsproblems. Es hat sich nun gezeigt, daß die Diracgleichungen doch auch für diesen Prozeß mit einigem Erfolg angewendet werden können, allerdings in einer Form, die erst in allerletzter Zeit mit Recht benützt werden kann, indem sie die Existenz des positiven Elektrons als „Diracloch" voraussetzt.

Auf die Möglichkeit der Entwicklung der Diracschen „Löchertheorie"[3]) zur Behandlung von Phänomenen, die mit dem positiven Elektron zu tun haben, haben ja schon Blackett und Occhialini[4]) hingewiesen. Nach Dirac sollen bekanntlich Übergänge aus dem positiven in das negative Energiespektrum deshalb unmöglich sein, weil alle Zustände negativer Energie angeregt sind. In der Nähe einer Potentialschwelle, wo eine genügend große Potentialdifferenz längs einer genügend kleinen Strecke wirkt, existiert dann eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit aus diesen besetzten Zuständen in das positive Energiespektrum derart, daß zwei Elektronen, ein positives und ein

1) Zum Beispiel Rutherford, Chadwick u. Ellis, Radiations from radioactive substances, Cambridge 1930.

2) Zum Beispiel N. Bohr, Faraday Lecture 1930 (abgedruckt im Journ. Chem. Soc. 349, 1932).

3) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **126**, 360, 1930; (A) **133**, 60, 1931.

4) P. M. S. Blackett u. G. Occhialini, Proc. Roy. Soc. (A) **139**, 699, 1933.

negatives, entstehen müssen, da infolge der Symmetrieeigenschaften der Diracgleichungen ein „Loch" sich wie ein Elektron gleicher Masse und entgegengesetzter Ladung mit positiver kinetischer Energie verhält.

Wie solche Prozesse bei der β-Strahlung eine Rolle spielen können, wurde von Beck[1]) zuerst in vereinfachter Weise diskutiert und dann von Beck und mir[2]) etwas genauer behandelt. Dieser Darstellung schließe ich mich im folgenden an. — Unsere ganze Kenntnis über den β-Zerfall besteht darin, daß wir wissen: der Ausgangskern hat eine Masse M_1 und eine Ladung $Z \cdot \varepsilon$, der entstehende Kern eine Masse M_2 und eine Ladung $(Z+1) \cdot \varepsilon$. Der Kern wird also aufgeladen; dies kann nun ebensogut wie durch Emission eines negativen durch Einfangen eines positiven Elektrons geschehen. Denn in der Nähe des Kerns herrschen sicher Verhältnisse, wie sie für Entstehungsprozesse nötig sind. Nennen wir W und W' die kinetischen Energien (einschließlich Ruheenergien) des fortfliegenden negativen und des eingefangenen positiven Elektrons und ΔE die Energieänderung des Kerns bei dem Prozeß, also $\Delta E = (M_1 - M_2)c^2$, so ist die Geschwindigkeit des ausgesendeten β-Strahls durch $W = \Delta E - W'$ bestimmt. (ΔE muß natürlich $> 2 \cdot m \cdot c^2$ sein, damit die Prozesse überhaupt zustande kommen können.)

Um zu weiteren Aussagen zu kommen, muß man sich nun auf eine der oben angegebenen Hypothesen festlegen. Während aber eine quantitative Formulierung des ersten Ansatzes, Aufgabe der Identität der Kerne, bisher nicht vorgenommen werden kann — oder besser gesagt einer zu großen Willkür unterliegt —, liefert die zweite Annahme, Aufgabe des Energiesatzes, scheinbar brauchbare Ergebnisse. Ich will sie kurz angeben.

Wir nehmen also an, daß der Energiesatz für unsere Prozesse versagt und die Energie W' des vom Kern eingefangenen Elektrons in ihm irgendwie verschwunden ist, ΔE aber eine charakteristische Konstante bedeutet. Dann können wir nach der Diracschen Theorie leicht die Geschwindigkeitsverteilung der entstehenden β-Strahlen bestimmen, indem wir in bekannter Weise die Matrixelemente für Übergänge von einem durch W' charakterisierten Zustand zu einem durch W definierten berechnen. Allerdings ist die Anwendung der Diracgleichungen, die ja den Energiesatz enthalten, hier natürlich nur eine Approximation in dem Sinne, daß wir ein für größere Dimensionen bewährtes Rechenschema auf ein Gebiet übertragen, für das es nicht mehr streng gelten kann. — In erster Näherung erhalten wir so für die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Elektrons mit einer Energie zwischen W und $W + dW$

$$J_{jj'} = \frac{K}{\left|(\gamma+\gamma'+1)\,\Gamma(2\gamma+1)\,\Gamma(2\gamma'+1)\right|^2} \cdot \left|\sqrt{\left(\frac{W}{mc^2}\right)^2 - 1}\right|^{2\gamma-1} \cdot \left|\Gamma\left(\gamma + \frac{i}{kb}\frac{W}{mc^2}\right)\right|^2 \cdot e^{\frac{\pi}{kb}\frac{W}{mc^2}}$$

$$\cdot \left|\sqrt{\left(\frac{W'}{mc^2}\right)^2 - 1}\right|^{2\gamma'-1} \cdot \left|\Gamma\left(\gamma' + \frac{i}{k'b}\frac{W'}{mc^2}\right)\right|^2 \cdot e^{-\frac{\pi}{k'b}\frac{W'}{mc^2}} \cdot \left|(\gamma+j)\sqrt{\frac{W}{mc^2} - 1}\right.$$

$$\left. + \frac{iZ}{137}\sqrt{\frac{W}{mc^2} + 1}\right| \left|(\gamma'-j')\sqrt{\frac{W'}{mc^2} + 1} + \frac{iZ}{137}\sqrt{\frac{W'}{mc^2} - 1}\right| A_{jj'} + \left|(\gamma-j)\sqrt{\frac{W}{mc^2} + 1}\right.$$

$$\left. + \frac{iZ}{137}\sqrt{\frac{W}{mc^2} - 1}\right| \left|(\gamma'+j')\sqrt{\frac{W'}{mc^2} - 1} + \frac{iZ}{137}\sqrt{\frac{W'}{mc^2} + 1}\right| B_{jj'}\Bigg|^2 .$$

$$K = \frac{\pi^3}{h^3 c^2} \cdot \overline{v^*}^2 R^2 \left(\frac{2R}{\Lambda}\right)^{2(\gamma+\gamma')} .$$

$$A_{jj'} = \frac{1}{2\pi}\int d\varphi \int \sin\vartheta\, d\vartheta\, v^* (\overline{w}_j^1 w_{j'}^3 + w_j^2 \overline{w}_{j'}^4) ; \qquad B_{jj'} = \frac{1}{2\pi}\int d\varphi \int \sin\vartheta\, d\vartheta\, v^* (\overline{w}_j^3 w_{j'}^1 + \overline{w}_j^4 w_{j'}^2) .$$

Dabei bedeuten γ, γ' die Diracschen Quantenzahlen des negativen und positiven Elektrons zu den gewöhnlichen Drehimpulsquantenzahlen j, j', R den mittleren Radius, innerhalb dessen die Prozesse vorkommen, Λ die Compton-Wellenlänge, $\overline{v^*}$ den Mittelwert über die Wechselwirkungsenergie zwischen Kern und positivem Elektron, v^* den winkelabhängigen

1) G. Beck, Zeitschr. f. Phys. erscheint demnächst.

2) G. Beck u. K. Sitte, Proc. Roy. Soc., im Erscheinen.

Teil von v^*, die $w_j^{(2)}$ Funktionen, wie sie Darwin[1]) zur Darstellung der Eigenfunktionen verwendet, k, k' die Wellenzahlen und b den Bohrschen Radius. — Über $\overline{v^*}$ wissen wir fast nichts, da es sich hier um ganz eigenartige Prozesse handelt. Wir können nur aussagen, daß es von r allein abhängen wird, wenn der Kern seinen Drehimpuls nicht ändert, also unangeregt zurückbleibt bei Änderung des Drehimpulses um eine Einheit, oder dem $\cos\vartheta$ proportional sein wird und so weiter. Ebenso kennen wir R nicht, können aber aus ganz allgemeinen Gesichtspunkten folgern, daß es größer als der Kernradius ist und von der Geschwindigkeit des emittierten Teilchens abhängt; wir können ja den Ort des Prozesses nicht genauer als bis auf Dimensionen von der Größenordnung der de Broglie-Wellenlänge lokalisieren. Wir werden später sehen, daß diese Abhängigkeit von der Geschwindigkeit durch die Experimente bestätigt wird und daß R von der Größenordnung der Compton-Wellenlänge ist.

Die erste Figur zeigt eine Reihe von nach dieser Formel berechneten β-Strahlspektren. In allen Fällen ist die Drehimpulsänderung des Kernes $\Delta j = 0$; die Quantenzahlen der Elektronen sind $j, j' = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Eine genauere Untersuchung lehrt, daß Verteilungen vom Typus I nicht gefunden werden, wohl aber solche vom Typus II und III. Als Beispiel sei das in Cambridge gemessene Spektrum von *RaE* in Fig. 2 wiedergegeben.

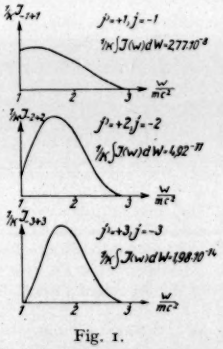

Fig. 1.

Die Integrale über die Funktionen $I(W)$ ergeben nun direkt die Zerfallskonstanten. Wir sehen, daß zu jeder Maximalenergie $\Delta W = \Delta E - 2 \cdot m \cdot c^2$ der emittierten β-Teilchen zwei Zerfallswahrscheinlichkeiten möglich sind, entsprechend einer Quantenzahl $j' = 2$ oder 3 des eingefangenen Elektrons. Genau dieses Verhalten ergab eine experimentelle Untersuchung von Sargent[1]), der die β-Strahler auf analoge Weise in zwei Gruppen einteilte. Vergleichen wir die Verhältnisse der Zerfallskonstanten für beide

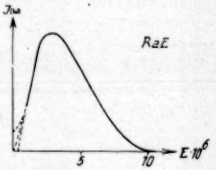

Fig. 2.

Gruppen, so finden wir erstens, wie behauptet wurde, Abnahme von R mit wachsender mittlerer Geschwindigkeit der β-Strahlen und zweitens, daß $2R \sim \Lambda$. (Genauer wird $2R/\Lambda = 1{,}19$ für $\Delta W = 2 \cdot m \cdot c^2$ und 1,01 für $W = 4 \cdot m \cdot c^2$.) Nehmen wir trotzdem einen mittleren Wert für $2R/\Lambda$, etwa 1,10, für alle Maximalenergien an, so können wir weiter $\overline{v^*}$ durch Vergleich der empirischen mit den theoretischen Zerfallskonstanten bei einer Maximalenergie $\Delta W = 2\,mc^2$ berechnen, was ziemlich genau mit dem Wert für *RaE* übereinstimmt. *RaE* wurde gewählt, weil diese Substanz keine wesentliche γ-Strahlung zeigt, also der Bedingung $\Delta j = 0$ gewiß entspricht. Wir erhalten $\overline{v^*} = 2{,}86 \cdot 10^{-16}$. Damit sind auch die Absolutwerte der Zerfallskonstanten bestimmt; die Gruppeneinteilung ist in Fig. 3 wiedergegeben. Die gestrichelte Kurve entspricht den experimentellen Werten, die ausgezogene

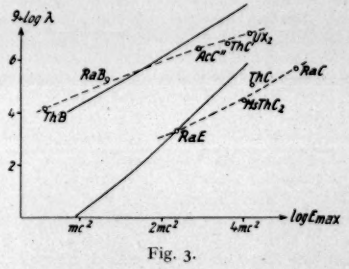

Fig. 3.

den theoretischen. Man sieht, daß die Kurve durch Berücksichtigung der Abhängigkeit des R von der Geschwindigkeit leicht zu guter Übereinstimmung gebracht werden könnte. Dies durchzuführen hat jedoch keinen Wert, da die

1) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **118**, 654, 1928.

1) B. W. Sargent, Proc. Roy. Soc. (A) **139**, 659, 1933.

meisten der angegebenen Stoffe gleichzeitig γ-Strahlen emittieren, also der Bedingung $\Delta j = 0$ nicht entsprechen.

Als nächstes können wir die Wahrscheinlichkeit eines Überganges mit $\Delta j = \pm 1$ untersuchen, was die gleichzeitige Emission von β- und γ-Strahlen bedeutet. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt. Sie zeigen qualitativ das-

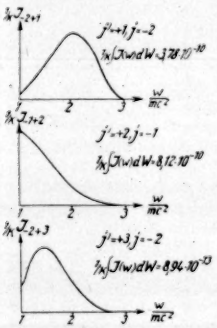

Fig. 4.

selbe Verhalten wie die ersten, und, was wesentlich ist, die Zerfallswahrscheinlichkeit ist hier mindestens von der gleichen Größenordnung wie für Übergänge in den Grundzustand. Genaueres kann man ohne besondere Untersuchungen nicht aussagen, da die Wechselwirkungsenergie v^* in diesem Falle nicht die gleiche sein wird wie für $\Delta j = 0$ und daher auch $\overline{v^*}$ einen anderen Wert haben kann. Die große Übergangswahrscheinlichkeit steht jedenfalls in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, daß fast alle β-Strahler gleichzeitig auch γ-Strahlen emittieren.

Zusammenfassend möchte ich noch einmal sagen, daß also die Diracsche Theorie imstande ist, auch die β-Emission zu erklären, wenn man sich damit abfindet, daß der Energiesatz aufgegeben werden muß, und daß diese Theorie mit der Erfahrung gut übereinzustimmen scheint. Man kann dies vielleicht als Argument gegen die Gültigkeit des Energiesatzes und für die Ununterscheidbarkeit aller Kerne eines radioaktiven Elementes ansehen; die endgültige Entscheidung darüber bleibt jedoch späteren Experimenten vorbehalten.

H. Murmann (Breslau), Ein einfaches Zeiger-Vakuummeter.

Das Instrument stellt im Prinzip ein Hitzdrahtgalvanometer dar, das sich in dem zu messenden Vakuum befindet. Seine Konstruktion ist dem besonderen Verwendungszweck angepaßt. Es wird mit konstantem Strom betrieben. Die Temperatur des Heizfadens und infolgedessen der Ausschlag des Zeigers ist eine Funktion des Luftdruckes. Es lassen sich Drucke zwischen 10 und 10^{-3} mm Hg-Säule damit messen. Nähere Angaben sollen in einer späteren Veröffentlichung folgen.

R. Suhrmann und R. Deponte (Breslau), Lichtelektrische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit an einer mit atomarem Barium bedeckten Nickeloberfläche.

In der Richardsonschen Glühelektronen-Emissionsgleichung

$$i = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \psi}{k \cdot T}}, \qquad (1)$$

welche die Abhängigkeit des Emissionsstromes i von der Temperatur T der Kathode wiedergibt, bedeutet $e_0 \cdot \psi$ die Elektronenaustrittsarbeit (ψ also das Austrittspotential) und A eine universelle Konstante von $A_0 = 60{,}2 \frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2\,\text{Grad}^2}$. Bei reinen Metalloberflächen ist $A = A_0$ gefunden worden, bei mit Fremdatomen besetzten hingegen weicht A beträchtlich von A_0 ab. Bei Wolfram, bedeckt mit Thorium z. B., erhielten S. Dushman und J. W. Ewald[1])

für 95 Proz. Bedeckung $A = 1{,}50 \frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2\,\text{Grad}^2}$

„ 25 „ „ $A = 15{,}8$ „ .

A war also kleiner als A_0 und änderte sich um eine Zehnerpotenz bei einer Bedeckungsänderung von 1:4. Diese Abweichungen erklärt W. Schottky[2]) durch die Annahme einer linearen Temperaturabhängigkeit des Austrittspotentials:

$$\psi = \psi_0 + \beta \cdot T. \qquad (2)$$

Gleichung (2) in Gleichung (1) eingesetzt (bei $A = A_0$) ergibt nämlich, da sich T im Exponenten weghebt:

$$i = A_0 \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \beta}{k}} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \psi_0}{k \cdot T}}. \qquad (3)$$

1) Phys. Rev. **29**, 857, 1927.
2) Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 13, 2. Teil, S. 164.

Bei positivem β würde also $A = A_0 \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \beta}{k}}$ kleiner als A_0 erhalten.

Die Schottkysche Hypothese kann naturgemäß nicht mit Hilfe von Glühelektronenmessungen auf Grund von Gleichung (1) geprüft werden, da diese stets ψ_0 und nicht ψ ergeben würden. Eine direkte Messung von ψ als Funktion der Kathodentemperatur ist dagegen auf lichtelektrischem Wege möglich.

Für Photoelektronen gilt ebenfalls die Beziehung

$$i_p = M \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{e_0}{k \cdot T} \cdot \psi(\vartheta)}, \qquad (4)$$

in der i_p den Gesamtphotostrom bedeutet, den man erhält, wenn man die Strahlung eines schwarzen Körpers der Temperatur T auf die Kathode auftreffen läßt; M ist von A verschieden. Da die Kathodentemperatur ϑ in Gleichung (4) nicht, wie bei der Glühelektronenemission, mit T identisch ist, erhält man nun tatsächlich, wenn man i_p in Abhängigkeit von T bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ mißt, die Temperaturabhängigkeit $\psi(\vartheta)$ des Austrittspotentials.

Um die Messung trotz der bei höheren Temperaturen überlagerten Glühelektronenemission in dem in Betracht kommenden Temperaturintervall durchführen zu können, wurde mit Wechsellicht bestrahlt, die entstehende Wechselspannung verstärkt und i_p in Abhängigkeit von T bei gegebenem ϑ mit Hilfe einer Nullmethode unter Verwendung einer Vergleichsphotozelle und einer zweiten Lichtquelle bestimmt. Als Kathode diente ein durch Strahlung von innen geheizter Nickelzylinder, auf den Barium in verschiedener Menge aufgedampft werden konnte. Die Photozelle besaß keinerlei Schliffe, wurde gründlich ausgeheizt und war mit einem Kohleadsorptionsrohr versehen, das in flüssige Luft tauchte.

Aus den erhaltenen i_p-Werten wurde durch Auftragen von $\log i_p - 2 \log T$ als Ordinate und $\frac{1}{T}$ als Abszisse die jeweilige zu einer bestimmten Kathodentemperatur ϑ gehörende „lichtelektrische Gerade" ermittelt, deren Neigung $\psi(\vartheta)$ und deren Abschnitt auf der Ordinate M ergab.

Das Messungsergebnis ist folgendes: Eine kompakte Bariumschicht zeigte zwischen 100 und 400° C keine merkliche Änderung der lichtelektrischen Gesamtemission, d. h. die bei 100, 300 und 400° C bestimmten Werte fielen auf dieselbe lichtelektrische Gerade. War die Besetzung der Nickeloberfläche kleiner als monoatomar, so zeigte sich ein deutlicher Einfluß der Kathodentemperatur, der mit abnehmender Besetzung zunahm. Fig. 1 zeigt die an einer solchen Oberfläche erhaltenen lichtelektrischen Geraden bei Kathodentemperaturen $\vartheta = 20°$ C bis $\vartheta = 500°$ C. Die Meßwerte waren gut reproduzierbar.

Die Berechnung der ψ- und M-Werte für jede Gerade ergibt eine lineare Zunahme des

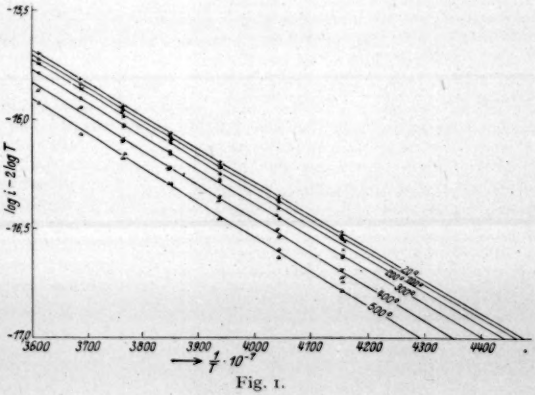

Fig. 1.

Austrittspotentials mit der Kathodentemperatur; der Temperaturkoeffizient liegt in der Größe von $2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$; er ist um so größer, je geringer die Besetzung. Die Mengenkonstante M ist für dieselbe Besetzung unabhängig von der Temperatur und ändert sich von Schicht zu Schicht nur wenig. (Ausführliche Veröffentlichung in der Zeitschr. f. Phys.)

W. Bielenberg (Freiberg i. Sa.), Abbesche Zahl und Konstitution flüssiger organischer Verbindungen.

Die Abbesche Zahl

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

erweist sich als stark abhängig von der Konstitution. Bei den Kohlenwasserstoffen ergeben sich für diese Abhängigkeit etwa folgende Regeln:

1. Gesättigte *KW*-Stoffe weisen einen ν-Wert auf, der unabhängig vom Mol.-Gew. und etwa von der Größe 57 ist. Er stellt mithin eine charakteristische Zahl dar. Das gilt gleichermaßen für azyklische und zyklische *KW*-Stoffe; für letztere indes nur, soweit sie frei von merklichen Spannungen sind.
2. Ringspannungen setzen den ν-Wert herab; insbesondere tut dies der stark gespannte Zweiring, die Doppelbindung. Für alle derartigen Verbindungen ist ν inkonstant, d. h. ν wächst mit steigendem Mol.-Gew. langsam an.
3. Jede weitere Doppelbindung bewirkt eine neuerliche Senkung von ν, die jedoch immer geringfügiger wird; das gilt aber nur für isoliert stehende Doppelbindungen.
4. Konjugationen senken den ν-Wert stärker und machen ihn außer vom Mol.-Gew. insbesondere abhängig von Störungen der Konjugation (Analogie zur Mol.-Refr.).
5. Die Doppelbindungen in aromatischen Ringen nehmen eine Sonderstellung ein.
6. An den aromatischen Ring herantretende Äthylengruppen bewirken eine Senkung von ν, die der einer Konjugation entspricht.
7. Diese Regeln gelten mutatis mutandis auch für *O*- und *N*-haltige Körper, wobei Aminostickstoff wie eine Äthylengruppe wirkt (Analogie zur Mol.-Refr.).

ν erweist sich also in erster Linie abhängig von den Bindungsverhältnissen. Das geht so weit, daß Körper ähnlichen Mol.-Gew., die hinsichtlich der Bindungsverhältnisse gleich gebaut sind, auch ähnliche ν-Werte ergeben; die elementare Zusammensetzung spielt demgegenüber keine erkennbare Rolle. Hierfür einige Beispiele:

Die Regeln werden aus dem Zufallsmäßigen gelöst, wenn man den Quotienten

$$N = \frac{\text{Mol.-Refr.}}{\text{Mol.-Disp.}} = \frac{\dfrac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}}{\dfrac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \dfrac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2}}$$

betrachtet, welcher der Abbeschen Zahl im Prinzip ähnlich und durch Näherung in sie überführbar ist. Er kann einmal unter Benutzung der Drudeschen Formel die Form

$$N = \frac{\sum_i \dfrac{1}{\omega_i^2 - \omega_D^2}}{\sum_i \dfrac{1}{\omega_i^2 - \omega_F^2} - \sum_i \dfrac{1}{\omega_i^2 - \omega_C^2}}$$

erhalten, woraus seine ausschließliche Abhängigkeit von Zahl und Größe der vorhandenen Eigenfrequenzen — und damit von den Bindungsverhältnissen — hervorgeht. Zum anderen kann er unter Benutzung des additiven Charakters von Zähler und Nenner die Form (z. B. für *KW*-Stoffe der Reihe C_nH_{2n+2})

$$N_{C_nH_{2n+2}} = \frac{n \cdot R(CH_2) + R(H_2)}{n \cdot D(CH_2) + D(H_2)}$$

erhalten, worin $R(CH_2)$ und $R(H_2)$ die Refraktions- und $D(CH_2)$ und $D(H_2)$ die Dispersionsäquivalente sind. Man sieht, daß der Ausdruck mit steigendem n einem Grenzwert

$$N = \frac{R(CH_2)}{D(CH_2)}$$

zustrebt, der beim Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte schon bei C_5H_{12} praktisch erreicht ist und überdies für gesättigte zyklische *KW*-Stoffe C_nH_{2n} von vornherein gilt. Damit ist die Konstanz des Quotientenwertes bei den gesättigten *KW*-Stoffen gegeben. Alle anderen *KW*-Stoffreihen haben zunächst niedrigere Werte für N, erreichen aber mit steigendem Mol.-Gew. schließlich alle den genannten Grenzwert. Und das gilt letzten Endes für alle homologen Reihen überhaupt. Mithin ordnen sich alle flüssigen organischen Verbindungen auf einer Skala, die nach den bisherigen Erfahrungen für N zwischen > 0 und 65, für ν zwischen > 0 und 57 liegt.

Die Ergebnisse haben zunächst nur eine gewisse praktische Bedeutung für den Chemiker (Konstitutionsermittlung); ihre physikalische Interpretation steht noch aus.

Adolf Smekal (Halle a. S.), Kristallkohäsion und Kristallplastizität[1]).

§ 1. Einleitung.

Die Probleme der Kristallfestigkeit haben einer ausreichenden Klarstellung bisher dadurch getrotzt, daß an ihnen zwei Grunderscheinungen zusammenwirken, deren Abgrenzung bei den daraufhin näher untersuchten Stoffen nicht befriedigend gelingen wollte. Der Begriff der Kohäsion oder Zerreißfestigkeit im engeren Sinne ist unmittelbar nur auf absolut spröde Körper anwendbar. Alle kristallisierten Stoffe zeigen aber, zumindest in höheren Temperaturen, die Erscheinung der Plastizität, die bei den bis vor kurzem am eingehendsten untersuchten Metallkristallen sogar bis zum Heliumsiedepunkt herab bestehen bleibt. Das Kohäsionsproblem ist dadurch für einige Zeit gegen das Plastizitätsproblem stark in den Hintergrund gedrängt worden, obgleich eine Lösung des letzteren ohne eine solche des ersteren kaum Aussicht auf Erfolg zu haben scheint. So kommt es wohl, daß gerade wieder in jüngster Zeit versuchte Ansätze[2]) zur Beschreibung der Festigkeitseigenschaften nicht nur voneinander verschieden sind, sondern auch einander zum Teil ausschließen — überdies ein sicheres Anzeichen dafür, daß auch das zugrunde liegende Erfahrungsmaterial noch zu lückenhaft ist und dringendst geeigneter Vervollständigung bedarf.

Die Aufsuchung neuer, möglichst entscheidender experimenteller Unterlagen zu den Festigkeitsfragen gehört zu den Zielen unserer Hallenser Arbeiten über Kristallfestigkeit, von denen an dieser Stelle bereits mehrfach berichtet worden ist[3]). Die im folgenden zu besprechenden neuen Ergebnisse haben einige der angestrebten Entscheidungen tatsächlich zu erbringen vermocht.

Unsere Versuche sind wiederum an synthetischen Steinsalzkristallen (99,995 Proz. *NaCl*) angestellt, weil man in sie dosierte Mengen von Fremdatomen einbauen und die Kristallbaufehler auf photochemisch-lichtelektrischem Wege bequem verfolgen kann. Ferner hat sich herausgestellt, daß die in Zimmertemperatur noch deutlich plastischen Kristalle in Tieftemperaturen praktisch spröde werden, so daß hier die wesentliche Ausschaltung von Plastizitätserscheinungen zum ersten Male planmäßig verwirklicht erscheint.

1) Mit Rücksicht auf beschränkte Redezeit verkürzt vorgetragen.

2) Vgl. U. Dehlinger, Die Physik **1**, 7, 1933, bes. S. 16; E. Orowan, Zeitschr. f. Phys. **82**, 235, 1933; **83**, 554, 1933; F. Zwicky, Helv. Phys. Acta **6**, 210, 1933; H. Schlechtweg, Physik. Zeitschr. **34**, 404, 1933.

3) A. Smekal, Physik. Zeitschr. **31**, 229, 1930; **32**, 187, 581, 1931; **33**, 204, 1932.

§ 2. Kohäsion und Kristallbaufehler.

Die Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit des Steinsalzes senkrecht zur Würfelspaltebene ist in Fig. 1 vom Heliumsiedepunkt bis in die Nähe des Schmelzpunktes der Kristalle schematisch wiedergegeben[1]). In dem von Plastizität freien Tieftemperaturbereich bis etwa — 190° C ist die Zugfestigkeit des reinsten Steinsalzes praktisch temperaturunabhängig; mit

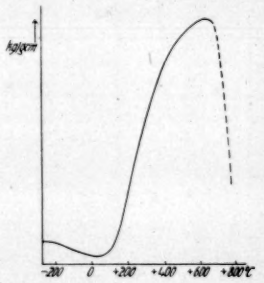

Fig. 1. Schematischer Verlauf des Temperaturganges der Zerreißfestigkeit reinster synthetischer Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfelspaltebene. (Im Gebiete der Minustemperaturen der Deutlichkeit halber überhöht.)

beginnender Plastizität fällt sie zu einem bei + 40° C gelegenen Kleinstwert ab, steigt hierauf bis oberhalb + 650° C steil an, um erst kurz vor dem Schmelzpunkt auf niedrige Werte abzunehmen. Der Verlauf ist qualitativ davon unabhängig, ob man mit der „statischen" Belastungsgeschwindigkeit von nur etwa 5 g/qmm.sec arbeitet oder ob die gesamte vom Kristall für beliebig lange Zeiten noch getragene Zuglast innerhalb etwa 10^{-3} sec „dynamisch" zur Wirksamkeit gelangt; im letzteren Falle erhält man naturgemäß durchgehends geringere Zugspannungen[2]).

1) W. Burgsmüller, Zeitschr. f. Phys. **80**, 229, 1933; **83**, 317, 1933; W. Burgsmüller und K. Steiner, Zeitschr. f. Phys. **83**, 321, 1933; D. Mahnke, erscheint in der Zeitschr. f. Phys.; W. Theile, Zeitschr. f. Phys. **75**, 763, 1932.

2) Von A. Joffé, Zeitschr. f. Phys. **22**, 286, 1924, wird demgegenüber völlige Temperaturunabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Steinsalzkristallen angegeben. Das ist nach unseren Ergebnissen auch für noch so schlechtes Steinsalzmaterial ausgeschlossen und ebenso unverständlich wie eine Reihe anderer, experimentell nicht reproduzierbarer Angaben der genannten Veröffentlichung. Wir haben daher nur selbständig erhaltene Daten benutzt. Temperaturunabhängigkeit der Zerreißfestigkeit ist von uns nur für einen begrenzten Temperaturbereich gelegentlich angenähert verwirklicht gefunden worden.

Die von Temperatur und Plastizität unabhängige Tiefsttemperaturfestigkeit stellt die gesuchte „wahre" Kohäsion unseres Steinsalzmaterials dar. Um ihr Wesen näher kennenzulernen, haben wir die Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit von

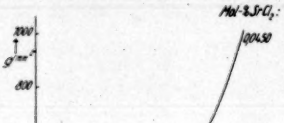

Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit für Zug senkrecht zur Würfelspaltebene von synthetischen Steinsalzkristallen mit Zusätzen von $SrCl_2$.

Kristallen mit eingebauten Fremdstoffen, z. B. $SrCl_2$, geprüft[1]). Sie ist vorerst nur zwischen Wasserstoffsiedepunkt und Zimmertemperatur verfolgt worden (Fig. 2). Der Einfluß zunehmender Mengen von Fremdatomen ist im Sprödigkeits- und im Plastizitätsbereich völlig gegensätzlich: die Kohäsion des spröden Kristalls wird durch Vermehrung der künstlichen Kristallbaufehler herabgesetzt, seine plastische Verformung und Verfestigung dagegen begünstigt.

Die Vorstellung, daß der größenordnungsmäßige Unterschied zwischen der theoretischen Kohäsion der Idealgittertheorie (20000–40000 kg/qcm) und der Kohäsion des wirklichen spröden Kristalls (~ 60 kg/qcm) auf die spannungserhöhende Kerbwirkung innerer Kristallbaufehler zurückzuführen sei[2]), wird durch diese Ergebnisse entscheidend gestützt[3]). Die photochemisch nachgewiesenen Kristallbaufehler auch des reinsten, unverformten Steinsalzes[4]) rühren vorwiegend von Fremdatomen her, sind also von der gleichen Beschaffenheit wie die benutzten künstlichen Kristallbaufehler, so daß der hier für die zusätzlichen Baufehler nachgewiesene kohäsionsmindernde Einfluß auch für die unbeabsichtigten Baufehler vorauszusetzen ist. Wie wir noch sehen werden, wird eine ebensolche Kohäsionsverminderung in tiefer Temperatur auch durch mechanisch erzeugte Kristallbaufehler bewirkt (§ 3).

Das Kohäsionsproblem des Steinsalzes dürfte damit seine grundsätzliche Beantwortung gefunden haben. Eine quantitative Bestimmung der Kohäsion des absolut reinen, baufehlerfreien Einkristalls erscheint jedoch unmittelbar nicht möglich, weil der Anteil der mechanischen Baufehler im reinsten Kristall noch unbekannt ist und die Kohäsionszunahme mit abnehmender Fremdstoffmenge weder linear noch unabhängig von der chemischen Beschaffenheit des Fremdstoffes verläuft. Doch wird sich auf zwei verschiedenen Wegen herausstellen, daß sie tatsächlich die Größenordnung der idealgittertheoretischen Kohäsion besitzt (§§ 3, 4).

§ 3. Nichtkristallographischer Charakter der Plastizitätsvorgänge.

Wir wenden uns nunmehr dem Plastizitätsproblem zu und fragen vorerst nach dem grundsätzlichen Charakter der Verschiedenheit zwischen unverformtem und verformtem Einkristall Wie unsere Versuche gezeigt haben[1]), liefert die photochemische Empfindlichkeit des Steinsalzes das bisher feinste Nachweismittel für plastische Veränderungen. In Zimmertemperatur tritt bei äußeren Spannungen von 45–50 g/qmm eine plötzliche Vermehrung der photochemisch nachweisbaren Kristallbaufehler des synthetischen Steinsalzkristalls ein, womit eine „photochemische" Elastizitätsgrenze erhalten ist (Fig. 3). Die gleichen oder nur wenig

Fig. 3. Zunahme der Anzahl der nach Verformung photochemisch nachweisbaren Kristallbaufehler synthetischer Steinsalzkristalle mit dem Verformungsdruck.

höhere Anspannungen erzeugen irreversible Spannungsdoppelbrechung[2]) sowie die ersten Veränderungen der Ionenleitfähigkeit des Kristallmaterials[3]). Weitere Spannungssteigerung

1) W. Burgsmüller, Zeitschr. f. Phys. **83**, 317, 1933.
2) Vgl. A. Smekal, Physik. Zeitschr. **26**, 707, 1925; **27**, 837, 1926.
3) A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **83**, 313, 1933.
4) A. Smekal, Physik. Zeitschr. **33**, 204, 1932.

1) Vgl. H. J. Schröder, Zeitschr. f. Phys. **76**, 608, 1932.
2) I. W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, Zeitschr. f. Phys. **41**, 907, 1927; W. Schütze, Zeitschr. f. Phys. **76**, 135, 1932.
3) M. Kassel, Diss. Halle 1933, erscheint in der Zeitschr. f. Phys.

liefert weitere Zunahmen der photochemisch nachweisbaren Kristallbaufehler, die überwiegend längs der gebildeten Rhombendodekaeder-Gleit„ebenen" gelegen sind[1]). Die letzteren sind in Wahrheit Gleitschichten endlicher Dicke mit erheblicher Spannungsdoppelbrechung[2]); wenn sie so stark gebündelt auftreten, daß die als Translationsstreifung bekannte oberflächliche Stufenbildung sichtbar wird, befindet sich der Kristall erst an seiner durch Verfolgung seiner plastischen Dehnung bestimmbaren mechanischen Streckgrenze[3]). Bei fortgesetzter Verformung zeigen die Gleitschichten immer häufiger auch makroskopisch einen nichtkristallographischen Verlauf, die Schärfe der Röntgeninterferenzen nimmt ab, schließlich treten nach Überschreitung einer makroskopischen Fließgrenze in höheren Temperaturen die bekannten Röntgenasterismen auf.

Die Gesamtheit der aufgezählten Beobachtungen läßt nur eine Auffassung zu: der verformte Kristall geht in ein immer feiner werdendes, Kristallitenkonglomerat über, wobei immer größere und regellosere Abweichungen von der Parallelorientierung der Körner zustande kommen. Die Tatsache, daß die ersten überhaupt nachweisbaren Dauerveränderungen in einer Zunahme der Kristallbaufehler bestehen, beweist, daß Verformung und Übergang zum Kristallitenkonglomerat von Anfang an miteinander gleichbedeutend sind.

Es gibt demnach keine Verformung des Steinsalzes durch ideale Gleitung nach kristallographischen Gleitebenen; die bekannte kristallographische Hypothese der Idealtranslation kann nur zur Beschreibung der makroskopischen Formänderungen des Kristalls herangezogen werden. Der plastisch verformte Kristall ist von Anbeginn kein Einkristall mehr, sondern ein Vielkristall. Die beobachteten Änderungen zahlreicher physikalischer Eigenschaften sind daher auf die mit der Plastizierung zunehmende Anzahl und Desorientierung seiner Kornelemente zurückzuführen.

Die nächstliegende Anwendung wird durch die Abweichungen der Zerreißfestigkeit verschieden stark plastizierter Kristalle von der Kohäsion des spröden Kristalls (Fig. 1) nahegelegt. Wenn durch die Gleitebenenbildung eine Vermehrung der Kristallbaufehler eintritt (Fig. 3), sollte durch die letzteren in der Nachbarschaft des Sprödigkeitsgebietes eine Verminderung der Zerreißfestigkeit gegen die Kohäsion des spröden Kristalls eintreten. Der bei reinsten (wie auch bei mäßig verunreinigten) Steinsalzkristallen gefundene Abfall der Zerreißfestigkeit von der Tiefsttemperaturkohäsion (~ 60 kg/qcm) bis zu dem in der Nähe der Zimmertemperatur erhaltenen Kleinstwert (~ 20 kg/qcm) zeigt, daß die zu erwartende „Entfestigung" mit zunehmender Plastizierung (d. h. hier mit zunehmender Temperatur) tatsächlich vorhanden ist. Die festigkeitsherabsetzende Wirkung der neu hinzukommenden Kristallbaufehler der Gleitebenen wird hier überdies noch kenntlich durch den Umstand, daß von — 70° C abwärts, besonders bei großer Belastungsgeschwindigkeit, neben den Würfelspaltebenen auch Teile von Rhombendodekaeder-Gleitebenen als Reißflächen auftreten.

Der von Zimmertemperatur bis über 650° C beobachtete starke Anstieg der Zerreißfestigkeit bei weiter zunehmender Plastizierung ist mit der hierbei gefundenen starken Vermehrung der Orientierungsunterschiede benachbarter Kornelemente des Verformungs-Vielkristalls in Verbindung zu bringen. Die bei 650° C bei großer Belastungsgeschwindigkeit erhaltenen enormen „Verfestigungen" der reinsten Kristalle geben für die Zerreißfestigkeit des einzelnen Kornelements eine untere Grenze von rund 6000 kg/qcm[1]), die dem rechnerischen Werte von etwa 20000 kg/qcm so nahe steht, daß die Realität der Idealgitterkohäsion für die ideal gebauten Gittergebiete auch des unverformten Einkristalls damit wohl als endgültig gesichert zu betrachten ist.

§ 4. Lichtelektrische Messung der maximalen Verformungsspannungen.

Wie kommt es nun an der photochemischen Elastizitätsgrenze bei der Bildung der Gleit-„ebenen" zum Aufbrechen des Steinsalzkristalls in Gitterblöcke? Wenn die Gleitung im idealen Kristallgitter ohne Neubildung von Kristallbaufehlern als kristallographische Idealtranslation vor sich ginge, wäre hierzu längs der Würfelflächendiagonale als Gleitrichtung der Rhombendodekaeder-Gleitebenen eine Schubspannung von

1) Siehe E. Rexer, Zeitschr. f. Phys. **76**, 735, 1932, Fig. 8.

2) I. W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, a. a. O.; die Absolutbestimmung dieser Spannungen hoffen wir durch Neumessung der piezooptischen Konstanten demnächst verbessern zu können.

3) W. Schütze, a. a. O.

1) D. Mahnke, a. a. O.; es sei besonders darauf hingewiesen, daß diese hohen Zugfestigkeiten ohne irgendwelche Kunstgriffe erhalten sind. Bei den von Joffé in der Absicht einer Bestimmung der wahren Kristallfestigkeit unternommenen Versuchen, wurden zur vermeintlichen Ausschaltung der Plastizitätswirkungen besondere Kunstgriffe (Ablösen der Kristalle, Kugelexperiment) angewendet, doch liegen auch dabei nur Verformungs-Vielkristallaggregate vor.

der Größenordnung der idealgittertheoretischen Kohäsion (~ 10000 kg/qcm)[1]) erforderlich, so daß hier gegenüber der niedrigen äußeren Schubspannung an der photochemischen Elastizitätsgrenze (~ 2 kg/qcm in Zimmertemperatur) der bekannte ebensolche größenordnungsmäßige Unterschied besteht wie bei der Kristallkohäsion (§ 2). Wie dort, wird man auch hier darauf geführt, die spannungssteigernde Kerbwirkung der Kristallbaufehler des unverformten Kristalls als Ursache dieser Diskrepanz anzusehen. Über die quantitative Verfolgung der photochemischen Elastizitätsgrenze in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Gehalt an eingebauten Fremdstoffen wird erst bei späterer Gelegenheit berichtet werden können. Doch wurde mittels des photochemischen Verfahrens schon vor längerer Zeit gefunden, daß die Gleitbewegungen des plastizierten Kristalls durch Kristallbaufehler hindurchgehen, die bereits im unverformten Zustand vor-

Fig. 4. Abnahme der Anzahl der in Baufehlern des unverformten Steinsalzkristalls ausgeschiedenen Farbzentren durch plastische Verformung mit zunehmendem Verformungsdruck.

handen waren[2]), indem z. B. bei Verformung eines mit Aluminium-Ultraviolett gefärbten Kristalls von der photochemischen Elastizitätsgrenze aufwärts eine immer weitergehende Zerstörung der die ursprünglichen Kristallbaufehler kennzeichnenden Farbzentren stattfindet (Fig. 4)[3]).

Wenn man die Verformung im Druckversuch bis zur Druckfestigkeitsgrenze des Steinsalzes (300 kg/qcm) fortführt, zeigt die glockenförmige Absorptionskurve der Farbzentren außer der eben genannten Erniedrigung noch eine spektrale Verschiebung nach größeren Wellenlängen hin, die für das bei 465 mμ gelegene Absorptionsmaximum auf 9–10 mμ anwächst[4]). Das Energiequant $h\nu$ der Wellenlänge des Absorptionsmaximums entspricht der mittleren lichtelektrischen Ablösungsarbeit für das lockerst gebundene Elektron der Farbzentren (2,65 Volt). Die beobachtete Rotverschiebung bedeutet eine Herabsetzung dieser Ablösungsarbeit um 0,05 Volt oder $8 \cdot 10^{-14}$ erg je Farbzentrum. Dieser Energiebetrag kann nur der Verformungsarbeit entnommen und durch elastische Spannungen in der Nachbarschaft der durch die Farbzentren markierten Kristallbaufehler verursacht sein. Die Größenordnung der Maximalspannungen dieser Art kann durch jene homogene elastische Anspannung abgeschätzt werden, die dem Idealgitter eine elastische Energie von $8 \cdot 10^{-14}$ erg/Ion erteilen würde. Man findet so eine Schubspannung von rund 16000 kg/qcm bzw. eine Zugspannung von rund 30000 kg/qcm. Die lichtelektrische Bestimmung der im plastizierten Kristallzustand am Orte von Kristallbaufehlern möglichen maximalen elastischen Spannungen liefert demnach die Größenordnung der idealgittertheoretischen Festigkeiten.

Nach Ausweis der Spannungsdoppelbrechung treten sehr hohe elastische Spannungen bereits bei der Entstehung der ersten Gleitebenen auf[1]). Man ist daher berechtigt, anzunehmen, daß die an den Kristallbaufehlern möglichen Maximalspannungen bereits an der photochemischen Elastizitätsgrenze von der idealgittertheoretischen Größenordnung sind. Eine örtliche Überwindung der idealgittertheoretischen Kohäsion ist notwendig, wenn die Entstehung der Gleitebenen von einzelnen besonders spannungserhöhenden Kristallbaufehlern innerhalb ideal gebauter Kristallgittergebiete tatsächlich ihren Ausgang nimmt und dabei die beobachtete Zunahme der Kristallbaufehler (§ 3) hervorbringt.

Ein unmittelbarer Beweis dafür ergibt sich aus der oben erwähnten Tatsache, daß die photochemische Elastizitätsgrenze durch die Zerstörung von Farbzentren definiert ist. Für die hierbei im Dunkeln, unter Mitwirkung der Wärmebewegung, vor sich gehende Elektronenabtrennung von den betroffenen Farbzentren (Entfärbung) ist eine Zufuhr an Verformungsenergie notwendig, die auf Grund der Erfahrungen über die thermische Instabilität längerwelliger (sog. „erregter") Farbzentren mit erheblicher Sicherheit zu mindestens 0,5 Volt je Farbzentrum abzuschätzen ist. Dies entspricht dem Zehnfachen des eben besprochenen, spektralphotometrisch bestimmten Energiemehrbetrages sämtlicher Farbzentren des hochgepreßten Kristalls. Wir

1) Vgl. A. Smekal, Kohäsion der Festkörper, Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, Band IV, 2, Nr. 25, Leipzig 1931.
2) A. Smekal, Wien. Anz. 1927, S. 22, 46.
3) Vgl. H. J. Schröder, a. a. O.
4) K. Helbig, erscheint in der Zeitschr. f. Phys. (subtraktiv gefärbte Kristalle); E. Poser, noch unabgeschlossene Versuche (an additiv gefärbten Kristallen).

1) I. W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, a. a. O.

haben somit gleichzeitig einen Nachweis dafür, daß, wie verständlich, längs einer aktiven Gleitebene, zumindest vorübergehend, noch (etwa dreimal) größere Spannungen auftreten als in hochverfestigten, nicht gleitenden Kristallteilen.

Wenn die Gleitebenenbildung von Kristallbaufehlern ausgeht, dann sollte durch Einbau von Fremdatomen schon in tiefer Temperatur die Anzahl der entstehenden Gleitebenen beträchtlich zunehmen. In der Tat findet sich hier an Stelle der für die reinsten Kristalle kennzeichneten Entstehung starke Verfestigung, womit auch die für Zimmertemperatur bekannte verfestigende Wirkung der Fremdzusätze zustande kommt (Fig. 2).

§ 5. Plastizität und Selbstdiffusion der Kristallbausteine.

Wir haben im vorstehenden die Produkte der Kristallplastizität genauer zu kennzeichnen vermocht (§ 3), sowie die inhomogene elastische Spannungsverteilung in der Nachbarschaft der Kristallbaufehler und ihre Bedeutung für die Entstehung neuer Kristallbaufehler bzw. der Gleitebenen (§ 4). Die wichtigste Frage, wieso es überhaupt zum Gleiten kommt und nicht stets zum Abschiebungsbruch, ist noch offen geblieben. Im folgenden kann für sie nur ein bestimmter Ansatz geboten werden, zu dessen Gunsten allerdings bereits mehrfache experimentelle Belege vorhanden sind (§ 6).

Die kristallographische Idealtranslation ist, wie wir gezeigt haben (§ 3), nicht verwirklicht. Unter den bekannten Molekularvorgängen gibt es nur eine Erscheinung, mit deren Hilfe dauernde Formänderungen molekularer und auch makroskopischer Ausmaße bewirkt werden können: Es ist dies die Selbstdiffusion der Kristallbausteine. Die normale Selbstdiffusion des Steinsalzes ist, wie wir für die Natriumionen mittels des elektrischen Leitungsvermögens zeigen konnten, bis 400° C praktisch auf seine Kristallbaufehler beschränkt[1]). Wenn Selbstdiffusion und Plastizität tatsächlich miteinander zusammenhängen, so muß, auch von dieser Seite betrachtet, die Plastizität des Steinsalzkristalls mit seinen Kristallbaufehlern die engste Verknüpfung zeigen.

Die gewöhnliche Selbstdiffusion in den Kristallbaufehlern ist äußerst langsam, besonders in Tieftemperaturen, und beruht auf regellos orientierten Platzwechseln der Kristallbausteine.

1) A. Smekal, Bunsen-Vortrag, 1933; M. Kassel, a. a. O.

Wird der Kristall durch Belastung angespannt, dann sind theoretisch zweierlei Effekte vorauszusehen.

a) Durch die spannungserhöhende Kerbwirkung der Kristallbaufehler, die wir vorhin mehrfach experimentell belegt haben, werden in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft hohe elastische Energiebeträge angehäuft, wodurch die Bindungsfestigkeit der davon betroffenen Kristallbausteine herabgesetzt wird. Ist E die normale „Ablösungsarbeit" eines Kristallbausteins einer Fehlstelle und ΔE die elastische Energiezufuhr, dann folgt aus dem Boltzmannschen Verteilungssatz, daß bei der absoluten Temperatur T von den in Frage kommenden Kristallbausteinen der Bruchteil $e^{-(E-\Delta E)/kT}$ thermisch beweglich werden kann, gegenüber dem viel kleineren normalen Bruchteil $e^{-E/kT}$. Wir bekommen also eine örtliche Zunahme der Selbstdiffusion bei gleichzeitiger Verminderung ihres Temperaturkoeffizienten[1]); die Zunahme kann sehr bedeutend werden[2]), wenn ΔE, wie im vorangehenden (§ 4) optisch nachgewiesen, bis zur Größenordnung von E ($\sim$ 1 Volt) anwächst.

b) Der zweite vorauszusehende Effekt der äußeren Anspannung auf die Selbstdiffusion beruht darauf, daß die Platzwechsel nun nicht mehr räumlich regellos erfolgen können, sondern durch die Orientierung der äußeren mechanischen Beanspruchung eine statistische Bevorzugung bestimmter Richtungen erfahren. Die Orientierung des Kristallgitters zur äußeren Beanspruchung ist im Einzelfall von wesentlicher Bedeutung für die dann verwirklichten Vorzugsrichtungen. Man findet, daß für statistisch bevorzugte Richtungen dieser Art den Würfelflächendiagonalen eine energetisch ausgezeichnete Rolle zukommt. Es scheint, daß auf diesem Wege eine Ableitung der tatsächlich beobachteten Gleitrichtungen möglich ist, die dann allerdings nur als statistisch bevorzugte, nicht als allein mögliche Richtungen aufzufassen

1) A. Smekal, Wien. Anz. 1928, S. 62; Naturwiss. **16**, 262, 1928; Physik. Zeitschr. **32**, 581, 1931. Dieser Auffassung scheint sich — in anderer Terminologie — nunmehr auch die Joffésche Schule anzuschließen, vgl. A. W. Stepanow, Zeitschr. f. Phys. **81**, 560, 1933.

2) Möglicherweise kann sie so weit gehen, daß durch den quantenmechanischen Tunneleffekt eine von der Wärmebewegung unabhängige Selbstdiffusion erzeugt wird, die dann auch bei extrem tiefen Temperaturen Plastizität bewirken kann, wie sie bei tiefschmelzenden Metallkristallen beobachtet ist.

sind und damit auch die Möglichkeit zum Verständnis der nicht streng kristallographischen Gleitvorgänge (§ 3) geben. Wenn dadurch den Gleitrichtungen ein Vorrang vor den Gleitebenen eingeräumt erscheint, so befindet sich das in erfreulicher Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Würfelflächendiagonale den beiden sicher festgestellten Gleitebenenarten des Steinsalzes — Rhombendodekaederebenen und Würfelebenen[1]) — offenbar als Gleitrichtung gemeinsam ist.

Wenn zur Einleitung der Bildung der ersten Gleitebene am Orte der meist beanspruchten Kristallbaufehler ein merkliches Auftreten gerichteter Platzwechsel erforderlich ist, sollte der hierzu örtlich benötigte elastische Energiebetrag ΔE um so mehr zunehmen, je niedriger die Temperatur gewählt ist. Die Lage des Sprödigkeitsgebietes in tiefster Temperatur, sowie das beobachtete Absinken der Spannung deutlichen Plastizitätsbeginnes mit zunehmender Temperatur stehen damit in guter Übereinstimmung. Wenn die örtlich gesteigerte Selbstdiffusion in gleicher Weise für den Fortgang der plastischen Verformung maßgebend ist, wird damit auch der verfestigungsfördernde Einfluß der Temperatursteigerung bei Steinsalz von Zimmertemperatur aufwärts (Fig. 1) verständlich gemacht. Daß bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes ein Abfall der Verfestigung eintritt, beruht darauf, daß die Stärke der Selbstdiffusion hier bereits dazu hinreicht, das Vielkristallaggregat des verformten Kristalls durch Rekristallisation während der Verformung zu weniger verfestigten Kristallkörnern umzubauen.

Wie die Temperaturabhängigkeit, so kann auch der zeitliche Charakter der Plastizitätserscheinungen durch einen Diffusionsmechanismus der geschilderten Art eine qualitativ befriedigende Deutung finden. Während eine mit endlicher Geschwindigkeit erfolgende Ausbreitung einer Gleitebene durch den Kristall[2]) oder das Auftreten ganz auf gewisse Teile des Kristallinneren beschränkter Gleitungen[3]) vom Standpunkt einer kristallographisch gedachten Idealtranslation unverständlich blieben, bereiten sie einem Diffusionsmechanismus der Plastizität keinerlei Schwierigkeiten.

1) Nachweis von Würfelebenentranslation: E. Rexer, a. a. O. Fig. 10.

2) I. W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, a. a. O.

3) W. Schütze, a. a. O.; E. Rexer, a. a. O. Fig. 1d.

§ 6. Selbstdiffusion in Kristallbaufehlern.

Zur näheren Beurteilung und Durchführung des vorstehend skizzierten Plastizitätsmechanismus wird eine genauere Kenntnis der Beschaffenheit der Kristallbaufehler erforderlich sein. Die bisher gesammelten experimentellen Erfahrungen können durchweg als Stützen für die im vorigen Abschnitt gemachten Annahmen betrachtet werden.

Das Verfahren der photochemischen Kennzeichnung von Kristallbaufehlern hat vorerst nachzuweisen erlaubt, daß in den so erfaßten Kristallbaufehlern überhaupt die Möglichkeit zu metastabilen Umlagerungen der Kristallbausteine vorhanden ist[1]). Solche Umlagerungen können infolge von Abkühlungsspannungen oder durch Röntgenbestrahlung der Kristalle zustande kommen.

Mit dem gleichen Verfahren wurden plastisch schwach verformte Steinsalzkristalle unmittelbar nach der Plastizierung geprüft[1]). Es zeigte sich, daß mit der Zeit abklingende Veränderungen in den Kristallbaufehlern vor sich gehen, daß hier also tatsächlich in den Kristallbaufehlern durch die Verformung verursachte Platzwechselvorgänge stattfinden; sie stellen offenbar den Grundvorgang der sog. „Erholung" schwach verformter Kristalle dar.

Stark verformte Steinsalzproben zeigen in Zimmertemperatur bereits Rekristallisationserscheinungen. Die Beobachtung, daß die Rekristallisationsgeschwindigkeit dabei durch Ausscheidung kolloidaler photochemischer Reaktionsprodukte in den Kristallbaufehlern verzögert werden kann[2]), belegt, daß auch die mit der Tieftemperatur-Rekristallisation verknüpften Selbstdiffusionsvorgänge wesentlich mit den Kristallbaufehlern zusammenhängen.

Zur quantitativen Überprüfung der im vorigen Abschnitt gefolgerten Abnahme der für die Selbstdiffusion maßgebenden Abtrennungsarbeit E in den Kristallbaufehlern des verformten Kristalls sollte demnach gerade die Tieftemperatur-Rekristallisation des Steinsalzes besonders geeignet sein. Die aus ihrem Temperaturgang abgeleitete mittlere Ablösungsarbeit zeigt mit zunehmendem Verformungsgrad tatsächlich die vorausgesehene starke Verminderung[3]); während E nach Druckverformung mit 200 kg/qcm 1,0—1,3 Volt beträgt, erhält man bei 1000 kg/qcm 0,8 Volt, bei 2000 kg/qcm nur mehr 0,5 Volt. Die

1) K. Helbig, a. a. O.

2) K. Przibram, Wien. Anz. 1930, S. 130.

3) K. Przibram, Zeitschr. f. Phys. **67**, 89, 1931; Zeitschr. f. Elektrochem. **38**, 490, 1932.

maximale elastische Energiezufuhr $\Delta E \geqq 0{,}5$ bis 0,8 Volt stimmt mit der aus einer ganz andersartigen Erscheinung, nämlich der Zerstörung von Farbzentren durch Gleitebenenbildung (§ 4), abgeleiteten Energiezufuhr an die lockerst gebundenen Elektronen von Farbzentren in Kristallbaufehlern ($\geqq 0{,}5$ Volt) erfreulich gut überein.

Die von der Selbstdiffusion in Verbindung mit Kristallbaufehlern bewirkten Stoffverschiebungen können unter geeigneten Bedingungen sogar bis zu mikroskopischer Sichtbarkeit gesteigert werden. Wir haben hierzu durch Hochtemperatur-Rekristallisation aus gepreßten Pulvern Steinsalzkristalle mit mikroskopisch auflösbaren Hohlräumen hergestellt; die beobachtete Umwandlung unregelmäßig begrenzter Hohlräume in Hohlwürfel stellt zugleich einen experimentellen Nachweis dafür dar, daß unter allen möglichen Flächen der Würfelebene des Steinsalzes die kleinste Oberflächenenergie zukommt. Wird ein derartiger Lückenkristall verformt und nochmals rekristallisiert, so werden die Hohlwürfel auf die Gitterorientierung des neuen Kornes umgestellt [1]).

§ 7. Bedeutung der Ergebnisse für die allgemeine Kristallphysik.

Wir hoffen, mit den vorstehend berichteten Tatsachen und Betrachtungen nicht nur das Verständnis der Kohäsion und Plastizität des Steinsalzkristalls gefördert zu haben, sondern der Kristalle überhaupt. Unter den zahlreichen strukturempfindlichen Kristalleigenschaften sind die Erscheinungen der Festigkeit (sowie die Selbstdiffusion!) dadurch ausgezeichnet, daß sie in allen wesentlichen Zügen sämtlichen kristallisierten Stoffen gemeinsam sind. Man sollte daher erwarten, daß die aufgewiesene Tragweite der Kristallbaufehler nach Ausschaltung individueller stofflicher Besonderheiten für alle Kristalle die gleiche ist. Bei den, nach dem Steinsalz am genauesten bekannten Metallkristallen haben die tiefschmelzenden bisher kein eigentliches Gebiet der Sprödigkeit erkennen lassen; ob die hier vorliegende besondere Lebhaftigkeit der Selbstdiffusion eine bevorzugte Eigentümlichkeit bestimmter Metallgitter darstellt [2]), ist noch unentschieden. Dafür, daß die Natur der Kohäsion aber auch hier von der des Steinsalzes nicht verschieden ist, spricht, daß die für tiefe Temperaturen so kennzeichnende Entfestigung mit zunehmender plastischer Verformung (Fig. 1) bei Zinkkristallen ebenfalls gefunden ist [1]) und auch für die Verformung durch Zwillingsschiebung mehrfach belegt erscheint. Der allgemeine Temperaturgang der Verfestigung, die verfestigende Wirkung eingebauter Fremdatome im Plastizitätsbereich, das Verhältnis von Gleitebenen und Gleitrichtungen sowie die Abnahme des Temperaturkoeffizienten der Rekristallisationsgeschwindigkeit mit steigendem Verformungsgrad, sind, um nur wenige Hauptmomente hervorzuheben, bei den Metallen grundsätzlich ebenso beschaffen wie bei den Salzkristallen.

Unsere Ergebnisse beziehen sich auf wirkliche Kristalle, sagen also nichts aus über die Eigenschaften absolut reiner Kristalle und über deren Verhältnis zur Idealgittertheorie. Versuche, für eine Verschiedenheit zwischen absolut reinem Kristall und Idealkristall rechnerische Beweise beizubringen, sind gescheitert [2]). Die Voraussetzung einer regelmäßigen „Sekundärstruktur" und ihrer Einflußnahme auf Zerreißfestigkeit und Schubfestigkeit auch der wirklichen Kristalle läuft übrigens darauf hinaus, die gefundenen niedrigen makroskopischen Spannungen auch als wahre molekulare Spannungen gelten zu lassen [3]); dies wird jedoch durch unsere Ergebnisse widerlegt.

Die allgemeinen Erwartungen der Idealgittertheorie bezüglich der Festigkeitseigenschaften der Kristalle scheinen in dem Maße zuzutreffen, in dem ihre Voraussetzungen sich verwirklicht finden, nämlich an den ideal gebauten Gitterblöcken der wirklichen Kristalle. Für makroskopische Kristallvolumina ist der Einfluß der Kristallbaufehler hinzunehmen.

Für die Förderung unserer Arbeiten sei der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

1) H. Müller, noch unveröffentlichte Versuche.
2) Vgl. dazu Anm. 2, S. 637.

1) W. Fahrenhorst und E. Schmid, Zeitschrift f. Phys. **64**, 845, 1930.
2) E. Orowan, Zeitschr. f. Phys. **79**, 573, 1932; F. Zwicky, Helv. Phys. Acta **6**, 210, 1933.
3) F. Zwicky, a. a. O.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Juni 1933.

H. Ludloff (Leipzig), Über eine Ableitung der Magnetisierungsfunktion von Ferromagnetika, die für den ganzen Temperaturbereich gültig ist.

Die Lösung der Slater-Blochschen Gleichungen des festen Körpers ergibt bekanntlich, daß im Grenzfall sehr tiefer Temperaturen sich die Energieterme darstellen lassen als die eines idealen Gases, das der Einstein-Bose-Statistik genügt; die Individuen dieses Gases sind die rechts- bzw. linksgerichteten Spins.

Um den Magnetisierungsverhältnissen im ganzen übrigen Temperaturgebiet gerecht zu werden, wird die Vorstellung eingeführt, daß in Wirklichkeit das Einstein-Bose-Spingas nicht ein ideales, sondern ein van der Waalssches Gas ist, da ja die Spins sich bei kleinen Entfernungen abstoßen (nie mehr als ein Spin in einem Kubus von der Kantenlänge der Gitterkonstanten), bei größeren Entfernungen infolge des Austauschmechanismus sich anziehen. Die Größe der van der Waalsschen a- und b-Kräfte ergibt sich daraus, daß bei hohen Temperaturen das Einstein-Bose-Spingas in ein Boltzmannsches Spingas übergehen muß, um das Curiesche und Curie-Weißsche Gesetz zu liefern. Ferner muß das ganze Problem in den links- und rechtsgerichteten Spins symmetrisiert werden. — Die Durchführung dieses Schemas ergibt eine Magnetisierungskurve, die bei tiefen Temperaturen des $T^{3/2}$-Gesetz und bei hohen Temperaturen das Curie-Weißsche Gesetz liefert; ferner ergibt sich die Lage des paramagnetischen sowie des ferromagnetischen Curie-Punktes sowie der dort senkrechte Verlauf der Magnetisierungskurve in voller Übereinstimmung mit der Erfahrung. — Diese Vorstellungen lassen sich auf Grund der Möllerschen Arbeit[1]) auch auf Gitter, deren Atome mehrere Elektronen besitzen, übertragen.

Eine ausführliche Darstellung erfolgt in der Zeitschr. f. Phys.

1) Zeitschr. f. Phys. **83** (1933).

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Juni 1933.

P. Specht (Halle a. S.), Über den lichtelektrischen Effekt am *SiC*-Detektor.

Messungen an SiC-Kristallen zeigen das Auftreten einer lichtelektrischen Spannung. Diese Erscheinung, die ebenfalls von Lossew[1]) beobachtet worden ist, wurde elektrometrisch quantitativ genauer untersucht. Eine Photospannung konnte nur bei geringen Kontaktdrucken der Spitze festgestellt werden. Da sich außerdem der lichtelektrische Effekt mit Variation der Berührungsstelle stark änderte, wurden zunächst punktweise Abtastungen einer Kristallfläche bei einem bestimmten schwachen Druck durchgeführt. Aus derartigen Niveaubildern geht hervor, daß Spannungen bis zu 2 V beobachtet wurden. Die entsprechenden Stromstärken lagen hierbei in den Größenordnungen von 10^{-12} bis 10^{-9} A.

Um Beziehungen zum Gleichrichtereffekt festzustellen, wurde neben den lichtelektrischen Eigenschaften die Ventilwirkung an dem gleichen Berührungspunkt untersucht. Punkte, bei denen erst bei höheren Spannungen ein meßbarer Strom einsetzte, gaben keinen Photoeffekt. Bei sofortigem Stromdurchgang ergaben lichtelektrisch wirksame Stellen gegenüber anderen eine besonders stark ausgeprägte Gleichrichtung. Zwischen Photospannung und unipolarer Leitfähigkeit wurde direkte Proportionalität gefunden.

Untersuchungen über die Abhängigkeit des lichtelektrischen Effektes von der aufgestrahlten Lichtenergie ergaben keinen linearen Verlauf der Stromkurven. Auch die Spannung erwies sich nicht als konstant. Beide Kurvenzüge sind vielmehr stark gekrümmt und streben einer Sättigung zu. Ähnliche Verhältnisse an Kupferoxydul wurden von Goldmann und Lukasiewitsch[2]) gefunden. Versuche über den Einfluß der Richtung des auftreffenden Lichtes weisen für senkrechten Einfall ein Maximum des Effektes auf. Die lichtelektrisch erzielte Leistung sinkt bei seitlicher Belichtung stark ab. Ferner wurde festgestellt, daß die Photo E. M. K. stark temperaturabhängig ist. Mit steigender Temperatur verringert sich die unter sonst gleichen Bedingungen erhaltene Spannung. Auch Kupferoxydulzellen geben, wie Barth und Dember[3]) fanden, mit zunehmender Temperatur einen geringeren Effekt.

1) O. W. L. Lossew, Phys. Zeitschr. **34**, 397 bis 403, 1933.
2) A. Goldmann und M. Lukasiewitsch, Physik. Zeitschr. **34**, 66–73, 1933.
3) G. Barth und H. Dember, Physik. Zeitschr. **34**, 284–286, 1933.

W. Christoph und W. Hanle (Jena), Zum Mechanismus des Geiger-Müllerschen Zählrohrs.

Das Zählrohr hat an Bedeutung als Meßinstrument fortwährend zugenommen, ohne daß seine Arbeitsweise in gleichem Maße erkannt worden wäre. Im folgenden wird versucht, den Entladungsmechanismus zu erklären und diese Theorie durch weitere Untersuchungen zu belegen. Anschließend wird über einige andere Untersuchungen berichtet.

1. Schaltung und Herstellung der Zählrohre.

Die Schaltung ist die übliche und in Fig. 1 dargestellt. Das Zählrohr (Z.-R.) liegt mit dem äußeren Zylinder an dem negativen Pol einer Hochspannungsbatterie. Der Draht ist über ein Glühventil (G), das als hochohmiger Widerstand wirkt, mit dem positiven, geerdeten Pol der Batterie verbunden. Parallel zum Glühventil liegt ein Einfadenelektrometer (E), das die im Z.-R. stattfindenden Entladungen als Fadensprünge erkennen läßt. Vom Anodendraht führt eine Leitung über einen Kondensator zum Verstärker.

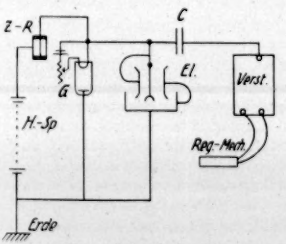

Fig. 1. Schaltschema.

Die Registrierung erfolgte entweder im Anschluß an den Verstärker durch einen Telephongesprächszähler oder durch Projektion des Elektrometerfadens auf einen laufenden Film.

Die Z.-R. wurden in folgender Weise hergestellt: Die Kathode bestand möglichst aus fertigen Rohren, sonst wurden dünne Bleche zu Teilzylindern passend gebogen. Diese wurden dann in ein geeignetes Glasrohr eingeschmolzen. Die Anode bestand aus 0,1 mm starkem *Cu*- oder *Wo*-Draht. Das Ganze erhielt noch einen Abschmelzansatz, durch den es mit der Vakuumapparatur verbunden werden konnte. Das Ausheizen zur Entfernung von Wasserhaut erfolgte bei Temperaturen von 350 bis 450° C. Als Füllgase kamen H_2, O_2, N_2 und Luft zur Verwendung.

2. Entladungsmechanismus.

Über den Entladungsmechanismus im Z.-R. herrschte bislang keine einheitliche Auffassung. Schulze[1]) versucht den Durchschlag als eine Art von intermittierender Glimmentladung zu deuten. v. Hippel[2]) erklärt ihn im Sinne seiner Führungstheorie der Ionen. Schulze führte seine Untersuchungen hauptsächlich am Plattenkondensator aus, doch ist hier die Feldverteilung ganz anders als bei Zylinderelektroden, wie sie ja beim Z.-R. als wesentlich erkannt sind. Man kann also die Erfahrungen, die man an ebenen Elektroden macht, nicht ohne weiteres auf den Fall der Zylindersymmetrie übertragen. Zwar treten auch beim Z.-R. Intermittenzen auf, die fast periodisch erfolgen und deren Frequenz von der Kapazität und der Aufladegeschwindigkeit abhängt; dies sind aber nicht die eigentlichen Zählentladungen. Wesentlich für deren Abreißen ist, wie Schulze beobachtet hat, der Vorwiderstand (Strom der Ventilröhre).

Nun hat Greiner festgestellt, daß beim Z.-R.-Durchschlag ultraviolette Lichtquanten mit Wellenlängen zwischen 600 und 1200 ÅE entstehen und daß diese in einem benachbarten Z.-R. einen weiteren Durchschlag hervorzurufen vermögen. Daraus folgert er, daß sie jedenfalls auch zur Entladung im Ursprungsfeld beitragen müssen. Es entsteht nun die Frage, ob diese Lichtquanten von entscheidender Bedeutung für den Entladungsmechanismus sind oder ob man sie als unwesentliche Begleiterscheinung ansprechen muß. Um diese prinzipiell wichtige Frage zu klären, wurden folgende Versuche gemacht.

Zwei geometrisch gleiche Z.-R.e aus *Ni*-Blech wurden in ein Glasrohr gesetzt, so daß der Anodendraht ihre gemeinsame Achse bildete. Bei Z.-R. I bestand die Kathode aus dem blanken Blech. Z.-R. II war bis auf eine kleine Fläche (etwa 10 mm²) mit einer isolierenden Schicht bedeckt. Das Verhältnis der blanken Teile betrug etwa 1 : 100. Es zeigte sich, daß über einen Bereich von etwa 100 Volt, wo Z.-R. I schon arbeitete (vgl. Fig. 4), Z.-R. II auch nicht durch stärkste Bestrahlung mit γ-Quanten zum Ansprechen zu bringen war.

Bei einem zweiten Versuch wurde die freie Kathodenfläche dadurch variiert, daß ein verschiebbares Glasrohr zwischen Draht und Wand gebracht wurde. Das Ergebnis ist in Fig. 2 dargestellt. Als Ordinate ist hier die Entladungszahl n in einem festen Zeitintervall aufgetragen, während die Abszissenwerte den von dem Glasrohr nicht bedeckten Teil (freie Länge) angeben.

1) W. Schulze, Zeitschr. f. Phys. **78**, 93, 1932.
2) A. v. Hippel, Zeitschr. f. Phys. **80**, 19, 1933.

Man sieht, daß die Entladungszahl etwa proportional der freien Fläche ist und dann plötzlich auf Null abfällt. Erhöht man die Spannung, so verschiebt sich die Einsatzstelle nach kleineren Werten von l_f (freie Länge), wie aus Tabelle I zu entnehmen ist. Hier sind links die am Rohr liegenden Spannungen und oben die freien Längen angegeben. Die zu den jeweiligen Werten von V und l_f gehörenden Werte von n beziehen sich auf gleiche Zeitintervalle und sind nur für die

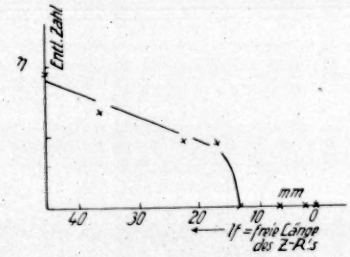

Fig. 2. Abhängigkeit der Entladungszahl von der freien Länge des Zählrohrs.

Einsatzstelle wiedergegeben. Auffallend ist der rasche Abfall von n schon bei kleinen Änderungen von l_f.

Tabelle I.

Abhängigkeit der Einsatzspannung von der freien Länge des Zählrohrs (Kathodengröße).

mm fr. Länge	26	20	14	10	9	8	7	6	5	4
$V = 753$	19	4	2	0	0					
770	29	8	2	0	0					
828				40	2	0	0			
854						28	14	3	0	0
900								39	0	0

Um die Feldverzerrung am Rand, die sich bei kleinen Kathoden in höherem Maße bemerkbar machen muß, zu eliminieren, wurde ein normal ausgebildetes Z.-R. mit einem anderen verglichen, dessen Kathode aus einem Netz bestand. Es ergab sich, daß für letzteres die Einsatzspannung erheblich höher lag (etwa 100 Volt bei einem Rohrdurchmesser von 18 mm, H_2-Füllung von etwa 60 mm Hg-Druck und einer Spannung von 900 Volt). Das Einsetzen der Entladungen bei höheren Spannungen entspricht der Verschiebung der Einsatzspannung bei verkleinerter Kathodenfläche.

Aus diesen Versuchen muß man schließen, daß bei gegebenen Druck- und Spannungsverhältnissen auch eine bestimmte Größe der Kathodenfläche notwendig ist. Weiter führen sie uns zu folgendem wichtigen Schluß über den Entladungsmechanismus: Würde sich der Durchschlag im Z.-R. (im konstanten Spannungsbereich, s. unten) wie eine reine Ionenentladung verhalten, so könnte man den eben beschriebenen Einfluß der Größe der Kathodenoberfläche nicht verstehen; denn die Ionen werden im elektrischen Feld verhältnismäßig gut geführt, ihre seitliche Diffusion ist klein gegenüber der Kathodenfläche. (Die durch die Bedeckung der Kathode durch das Glasrohr verursachte Feldverzerrung wirkt eher günstig auf die Ionenführung.) Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Photonen. Diese breiten sich nach allen Seiten aus. Wenn die Kathodenfläche genügend groß ist, so besteht die Möglichkeit, daß durch die Photonen die zur Aufrechterhaltung der Entladung nötige Zahl von Photoelektronen ausgelöst wird. Die Tatsache, daß das Z.-R. nur bei genügend großer Kathode arbeitet, beweist, daß für den Entladungsmechanismus die Photonen und nicht die Ionen die Hauptrolle spielen.

Bemerkenswert ist noch, daß bei verkleinerter wirksamer Fläche eine Entladung auch nicht durch Parallelschalten einer mehrhundertfachen Kapazität erhalten werden konnte und daß die Zählentladungen ihrer Größe nach von außen zugeschalteten Kapazitäten fast unabhängig, dagegen proportional der wirksamen Oberfläche waren.

Diese Versuche führen zu folgendem Bild vom Entladungsmechanismus im Z.-R.: Ein von einem von außen kommenden Strahlungsquant abgelöstes Photoelektron wird in dem Feld zwischen den Zylinderelektroden so beschleunigt, daß seine in der Nähe des Drahtes aufgenommene Energie ausreicht, um Ionen und Photonen großer Frequenz zu erzeugen. Die negativen Ladungsträger laufen rasch nach dem Draht, die positiven wandern langsam nach der Kathode. Die Photonen gelangen mit Lichtgeschwindigkeit, also in praktisch unendlich kurzer Zeit, auf die Kathode und lösen dort eine große Zahl von Parallelentladungen aus, so daß schließlich im Z.-R. ein Strom fließt, der größer ist als der Aufladestrom. Von da ab muß der Spannungsabfall pro freie Weglänge sinken. Unterschreitet er eine gewisse Grenze, so erlischt die Entladung. Bei kleinen Spannungen (bis etwa 100 Volt über der Einsatzspannung) spielt die Nachlieferung von Elektronen aus der Metallwand durch Ionen keine wesentliche Rolle, denn die Beweglichkeit dieser ist so klein, daß sie viel zu lange brauchen, um auf die Kathode zu gelangen. Hinzu kommt noch, daß durch den verschiedenen Verlauf der Anregungs- und Ionisierungsfunktion bei kleinen

Spannungen die Photonenbildung gegenüber der Ionenbildung bevorzugt ist, wie man aus der schematischen Fig. 3 erkennt. Für die Photonenerzeugung ist die Gestalt der Anregungsfunktion maßgebend, die steil ansteigt und schon bei kleinen Spannungen ein Maximum hat (wenigstens für einen Teil des Spektrums). Die Ionenerzeugung

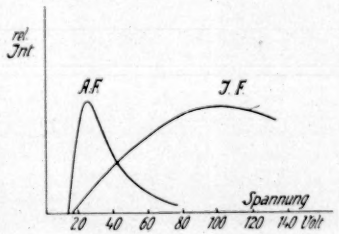

Fig. 3. Anregungs- und Ionisierungsfunktion.

wird durch den Verlauf der Ionisierungsfunktion bestimmt, die erfahrungsgemäß stets flach ansteigt und ein Maximum erst bei etwa 100 Volt hat. Daher werden bei kleinen Spannungen nur wenig Ionen gegenüber Photonen gebildet (jedenfalls so wenig, daß es nicht zu einer durch Raumladungsbildung verursachten Feldverzerrung im Sinne der Franck-Hippelschen Theorie kommen kann). Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Glimmentladungsdurchschläge immer an engbegrenzten Stellen erfolgten, während die eigentlichen Zählentladungen, soweit sie am Leuchten zu erkennen waren, stets den ganzen Anodendraht mit einer gleichmäßigen Lichthaut überzogen bzw. den gesamten Feldraum erfüllten.

Wird die Kathodenfläche verkleinert, so sinkt die Chance für die Auslösung von Elektronen durch Photonen. Zur Kompensation muß die Zahl der Photonen durch Vergrößerung der am Z.-R. liegenden Spannung gesteigert werden. Damit erklärt sich die Verschiebung der Einsatzspannung mit Verkleinerung der Kathodenfläche. Gleichzeitig steigt natürlich die Zahl der gebildeten Ionen, und da die Auslösung von sekundären Elektronen durch die Ionen unabhängig von der Größe der Kathodenfläche ist, gewinnt allmählich die Ionenbildung den Vorrang, bis schließlich bei sehr kleinen Kathoden und hohen Spannungen eine intermittierende Glimmentladung auftritt.

Aus der Anschauung heraus, daß es sich beim Z.-R. um eine Photonenentladung handelt, läßt sich auch der Grund für die Notwendigkeit der Zylindersymmetrie angeben. Man muß, um eine möglichst große Empfindlichkeit zu erreichen, nicht nur den primär ausgelösten Photoelektronen gleiche Ionisierungswahrscheinlichkeit geben, sondern auch den durch die ultravioletten Photonen erzeugten sekundären. Und je gleichmäßiger das Feld ist, d. h. je besser die Zylinderflächen sind und je genauer der Draht zentriert ist, desto sicherer arbeitet das Z.-R., was mit der Erfahrung übereinstimmt.

3. Charakteristiken.

Weitere Hinweise auf die Arbeitsweise des Z.-R.s erhält man aus den Zählspannungs- und Zählstromcharakteristiken, die die Abhängigkeit der Entladungszahl von der angelegten Spannung bzw. vom Aufladestrom darstellen. Fig. 4 gibt Zählspannungscharakteristiken wieder. Man sieht, daß für kleine Werte von i ein fast spannungsunabhängiger Bereich auftritt. Voraussetzung hierfür ist bekanntlich, daß der Draht die Anode bildet. Lage und Größe werden aber von der Aufladegeschwindigkeit bestimmt. Nimmt diese zu, so verschiebt sich der Bereich nach größeren Werten von n. Dabei nimmt er an Ausdehnung ab. Von einem gewissen Stromwert ab klappt die Kurve überhaupt um, so daß der Wendepunkt verschwindet. Man kann den unteren Verlauf der Charakteristik so deuten: Von einer Mindestspannung ab wird von den durch höhen- oder umgebungsentstandenen Trägern eine genügende Menge von Photonen durch Anregung gebildet, so daß eine Entladung einsetzen kann. Die Zahl der registrierten Quanten steigt mit der Spannung, weil zunächst auch die Anregungswahrscheinlichkeit für die Photonen und damit die Wahrscheinlichkeit, daß überhaupt eine Entladung einsetzt, steigt. Bei höheren Spannungen fällt die Anregungsfunktion wieder, dies wird kompensiert durch die größere Zahl

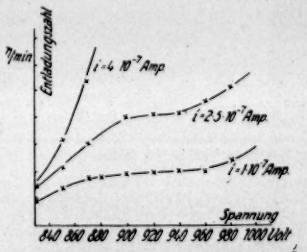

Fig. 4. Abhängigkeit der Entladungszahl von der Spannung; Strom der Ventilröhre als Parameter.

von freien Weglängen, auf denen die Elektronen die zur Anregung nötige Energie besitzen. Der zweite Anstieg erfolgt bei Spannungen, wo schon der Anstieg der Ionisierungsfunktion merklich wird. Vermutlich spielt dann die Ionenbildung

eine entscheidende Rolle. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß der zweite Anstieg ungefähr da einsetzt, wo auch Glimmentladungsdurchschläge bei kleinen wirksamen Kathoden auftreten.

4. Gruppenentladungen.

In bezug auf die Abhängigkeit der Entladungszahl n von der Aufladegeschwindigkeit (Aufladestrom, Auflösungsvermögen) wurde beobachtet, daß die zeitliche Verteilung der Durchschläge eine andere war, wenn die Erhöhung von n durch vermehrte Einstrahlung oder durch vergrößerte Stromstärke verursacht war. Das Ergebnis ist in Fig. 5 wiedergegeben.

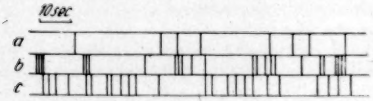

Fig. 5. Zeitliche Verteilung der Entladungen: a) Normaler Effekt, b) Erhöhung der Entladungszahl durch Stromerhöhung, c) Erhöhung der Entladungszahl durch Vergrößerung der Einstrahlung.

Fig. 5a entspricht der normalen Einstrahlung bei kleinem Strom. Diese Entladungszahl ist einmal durch Stromvergrößerung (Fig. 5b) und dann durch erhöhte Bestrahlung (Fig. 5c) heraufgesetzt. Man sieht deutlich, daß im Falle Fig. 5b Gruppen von Entladungsstößen auftreten, deren Zahl ungefähr mit der Entladungszahl im Falle 5a übereinstimmt. Daß die Gruppenbildung nicht auf erhöhte Wirksamkeit der Umgebungsstrahlung zurückzuführen ist, erkennt man am Fall 5c, wo keine Gruppen auftreten und die Verteilung vollständig statistisch ist. Man muß annehmen, daß letztere durch die primären Entladungen ausgelöst werden. Auf die Gruppenbildung hat auch schon Medikus[1]) hingewiesen und sie durch metastabile Zustände zu erklären versucht. Ob diese Deutung ausreicht, kann man nicht ohne weiteres sagen, weil man dann Verweilzeiten von der Größenordnung einer Sekunde verlangen müßte.

5. Temperaturabhängigkeit.

Überraschenderweise zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Entladungszahl von der Temperatur schon dicht über der Zimmertemperatur. Bei den folgenden Versuchen wurden Z.-R.e mit verschiedenen Gasfüllungen und Kathodenmaterialien in einem kleinen elektrischen Ofen auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht. Fig. 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit eines Ni-Zählers mit der Spannung als Parameter. Man sieht, daß die Kurven sich mit zunehmender Spannung nach kleineren Werten der Temperatur verschieben, ihren sonstigen Charakter aber behalten.

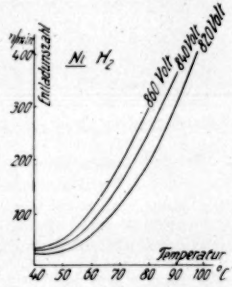

Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der Entladungszahl beim Ni-Zähler.

Fig. 7 III, IV geben an einer Ag-Kathode die Stromabhängigkeit wieder. Dabei ist bei IV der Strom größer als bei III. Das Umbiegen der Kurve III bei 60° C ist also auf das durch die verkleinerte Aufladegeschwindigkeit heruntergesetzte Auflösungsvermögen zu schieben. Die Kurven I und II stellen die Verhältnisse an einer Cu-Kathode dar, wobei Strom und Spannung geändert sind.

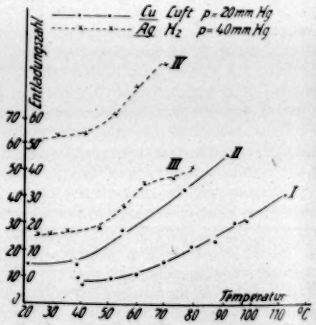

Fig. 7. Temperaturabhängigkeit des Cu- und Ag-Zählers.

Die Deutung dieses Temperatureffektes läßt sich noch nicht geben. Auf die Gasbeladung der Kathode kann man ihn deswegen nicht gut schieben, weil dann für H_2 und O_2 ein ganz anderes Verhalten zu erwarten wäre. In Fig. 8 ist die Temperaturabhängigkeit von Z.-R.en mit

1) G. Medikus, Zeitschr. f. Phys. **74**, 350, 1932.

verschiedenen Gasfüllungen wiedergegeben. Die Ordinaten sind nicht miteinander vergleichbar. Diese Kurven zeigen aber, daß der Anstieg der

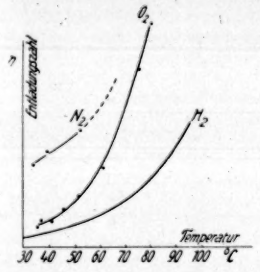

Fig. 8. Temperaturabhängigkeit bei gleichem Kathodenmaterial und verschiedenen Gasen.

Entladungszahl mit der Temperatur von der Gasart nicht wesentlich abhängt. Die Möglichkeit, daß es sich um alkalische Verunreinigungen handelt, scheint auszuscheiden, weil eine *Cd*-Kathode im Vakuum aufgedampft wurde und hier der Effekt ebenfalls beobachtet wurde. Die Bildung von Richardson-Elektronen ist bei den niedrigen Temperaturen und den vorliegenden Austrittarbeiten auch nicht möglich.

6. Zusammenfassung.

Die Entladungsform im Geiger-Müllerschen Z.-R. wird im normalen Zählbereich als Photonenentladung erkannt. Die Zählspannungscharakteristiken werden erklärt. Die Zunahme der Entladungszahl mit der Aufladegeschwindigkeit erfolgt in Gruppen. Die Entladungszahl ist außerordentlich von der Temperatur abhängig.

Gg. Otterbein (Leipzig), Kerreffekt an isomeren Benzolderivaten.

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) haben wir die Frage erörtert, ob in Analogie zu der Möglichkeit, das elektrische Gesamtmoment eines Moleküls vektoriell aus den Einzelmomenten zu berechnen, beim Kerreffekt den einzelnen Substitutionen am Molekülrest ein charakteristischer Beitrag zur Kerrkonstanten des gesamten Moleküls zuzuschreiben sei, und ob insbesondere die Kenntnis solcher Beiträge die Berechnung der Kerrkonstanten eines Moleküls mit mehreren Substituenten erlaubt.

Am Beispiel des Monochlorbenzols und der drei Dichlorbenzole soll gezeigt werden, daß dies möglich ist. Der Gedankengang ist kurz folgender:

Der Benzolring (Molekülrest) ist beim Kerreffekt beschrieben durch seinen optischen Polarisationstensor mit den Komponenten $b'_x = b'_y \neq b'_z$ (Polarisierbarkeiten). Ebenso ist auch das Monochlorbenzol charakterisiert durch seine Polarisierbarkeiten $b_x \neq b_y \neq b_z$. Die Differenzen dieser Polarisierbarkeiten sind die Komponenten eines Polarisationstensors, den wir dem Substituenten zuschreiben können. Die Silbersteinsche Theorie berechtigt zu der Annahme, daß dem Tensor des Chlorsubstituenten beim Monochlorbenzol Rotationssymmetrie eigen ist derart, daß die Hauptachse dieses Tensors in Richtung der Bindung C–Cl fällt. So hat der Chlorsubstituent (in übertragenem Sinne) die Polarisierbarkeiten $b''_x = b''_z \neq b''_y$. Aus den Polarisierbarkeiten des Benzolrings und des Substituenten können in einfacher Weise die Polarisierbarkeiten der Dichlorbenzole errechnet werden[1]).

Aus diesen Polarisierbarkeiten und aus den bekannten Momenten der einzelnen Moleküle kann man dann unter Vernachlässigung der Dispersion (die statischen Polarisierbarkeiten sind den optischen gleich) die Kerreffekte berechnen.

In der folgenden Tabelle werden die gemessenen und errechneten Werte wiedergegeben. Die Werte sind aus Messungen an Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und in Hexan extrapoliert. Die Messungen erfolgten mit einem Braceschen Kompensator. μ ist das gemessene Moment[2]) und 2φ der aus dem Moment der Dichlorbenzole durch Vergleich mit dem Moment des Monochlorbenzols errechnete Winkel zwischen den Substituenten (immer unter der Annahme einer streng gültigen Vektoraddition der Einzelmomente). φ ist also der Winkel zwischen der

---

1) E. H. L. Meyer u. Gg. Otterbein, Physik. Zeitschr. **32**, 290, 1931.

1) Wegen der Einzelheiten muß hier auf die demnächst erscheinende Leipziger Dissertation verwiesen werden.

Unsere Auffassung unterscheidet sich im übrigen von der von Stuart und Volkmann (Zeitschr. f. Phys. **80**, 107, 1933) vertretenen in keiner Weise. Der von ihnen gegen uns erhobene Einwand ist nur auf ein Mißverständnis unserer allerdings sehr kurz skizzierten Methode der Tensoraddition zurückzuführen. Wir haben immer nur daran gedacht, aus dem Kerreffekt des Benzols und des Monochlorbenzols auf die Kerreffekte der Dichlorbenzole zu schließen. Es soll also nicht dem Chloratom als solchem ein Polarisationstensor eigen sein.

2) Die Momentwerte wurden von Herrn Müller hier im Institut mitgeteilt.

optischen Hauptachse des Moleküls und der Hauptachse des für den Substituenten charakteristischen Tensors. Dabei ist eine Kerrkonstante $\mathfrak{K}$ von uns so definiert, daß sie angegeben wird als Differenz zwischen den Molarrefraktionen parallel und senkrecht zum äußeren Feld, für den Fall, daß das Licht die Einheit des Weges im Felde 1 E.S.E. durchlaufen hat, wobei zudem noch der Einfluß des inneren Feldes berücksichtigt ist.

Tabelle.

Chlorbenzole: $\mathfrak{K}$ für $\lambda = 5461$ Å und 4° C.

Extrapolation aus Tetrachlorkohlenstoff.

Substanz	$\mathfrak{K} \cdot 10^{-12}$ gemessen	$\mathfrak{K} \cdot 10^{-12}$ berechnet	μ	φ
$C_6H_4Cl_2$ ortho	234	240	2,30	41,7°
$C_6H_4Cl_2$ meta	64	59	1,56	60,0°
$C_6H_4Cl_2$ meta	64	50	1,48	61,7°
$C_6H_4Cl_2$ para	22	25	—	—
C_6H_5Cl mono	142	—	1,56	—
C_6H_6	6,4$_8$	—	—	—

Extrapolation aus Hexan.

$C_6H_4Cl_2$ ortho	340	314	2,33	41,7°
$C_6H_4Cl_2$ meta	82	73	1,60	60,0°
$C_6H_4Cl_2$ meta	82	63	1,52	61,7°
$C_6H_4Cl_2$ para	35	38	—	—
C_6H_5Cl mono	187	—	1,60	—
C_6H_6	8,5$_8$	—	—	—

Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung gut ist. Beim ortho-Dichlorbenzol muß der aus dem Moment errechnete Spreizwinkel zwischen den Substituenten berücksichtigt werden, bei der meta-Konfiguration dagegen ist bessere Übereinstimmung für das „ideale" Modell. Das spricht dafür, daß φ etwa als Maß für die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten in ortho-Stellung gewertet werden darf[1]), während diese Wechselwirkungen bei der meta- und para-Stellung keine große Rolle mehr spielen. Auf diesen letzteren Umstand haben Stuart und Volkmann (loc. cit.) im Falle der Xylole ebenfalls hingewiesen. Wie wesentlich bei der ortho-Stellung diese Winkelabhängigkeit ist, ersieht man daraus, daß bei einem fest angenommenen Moment von 2,30 (Extrapolation aus Tetrachlorkohlenstoff) für einen Winkel von 60° zwischen den Substituenten ein Wert für $\mathfrak{K} = 325 \cdot 10^{-12}$ errechnet wird. Der Kerreffekt ist also im Falle der Dichlorbenzole nicht etwa nur eine weitere Methode zur Momentbestimmung, wie dies auf den ersten Blick vermutet werden könnte.

Auffallend ist die starke Lösungsmittelabhängigkeit des Kerreffektes; es ist jedoch erlaubt, Stoffe untereinander zu vergleichen, wenn man bei demselben Lösungsmittel bleibt.

Herrn Prof. Dr. P. Debye bin ich für viele wertvolle Hilfe zu Dank verpflichtet.

1) Es ist aber nicht ohne weiteres erlaubt, die angegebenen Spreizwinkel als tatsächlich vorhanden zu betrachten.

Leipzig, Physikalisches Institut.

BESPRECHUNGEN.

L. Bieberbach, Einleitung in die höhere Geometrie (Teubners mathematische Leitfäden, Band 39). 8°. VIII und 128 Seiten. Mit 25 Figuren. Leipzig und Berlin 1933, B. G. Teubner. Kart. RM 6.40.

Der Band schließt an die hier bereits angezeigte, analytische und projektive Geometrie des gleichen Verfassers an. Inhalt: Axiomatischer Aufbau der projektiven Geometrie, Hessesches Übertragungsprinzip, Elemente der Liniengeometrie, Möbiussche Kreisgeometrie, Geometrie der orientierten Kreise und Geraden, projektive Maßbestimmung. Wie daraus ersichtlich und wie auch im Vorwort ausdrücklich gesagt wird, war es die Absicht des Verfassers, die grundlegenden Ideen der Axiomatik sowie der Isomorphie zwischen verschiedenen mathematischen Gebieten an einem nicht zu eng gezogenen Kreise von Fragen deutlich zu machen, die ihrerseits dem Verständnis verhältnismäßig am leichtesten zugänglich sind. Diese Absicht scheint uns aufs beste geglückt. Das Buch wird dem mathematisch interessierten Physiker eine angenehme Einführung in die oben genannten, allgemein bedeutsamen Ideen ermöglichen.

Haupt.

Handbuch der Physik. II. Aufl. Hrsg. von H. Geiger und Karl Scheel. Band XXII. Erster Teil: Elektronen, Atome, Ionen. Bearbeitet von W. Bothe, H. Fränz, W. Gerlach, O. Hahn, G. Kirsch, L. Meitner, St. Meyer, F. Paneth, K. Philipp, K. Przibram. Berlin 1933. Jul. Springer. Preis: RM 42.—, geb. RM. 44.70.

Von den 24 Bänden des Geiger-Scheelschen Handbuchs erscheinen die Bände XXII–XXIV bereits in neuer Auflage. Sie enthalten die „Atomphysik". Das Gebiet hat infolge seiner ungeheuren Vertiefung in den letzten Jahren nicht mehr in den drei Bänden der 1. Auflage Platz gefunden, so mußte die Zahl der Bände verdoppelt werden; als sechs „Halbbände" werden sie erscheinen.

„Elektronen" hat W. Gerlach bearbeitet. ε und ε/m. Bei ε wurden die Arbeiten von Millikan und Ehrenhaft eingehend referiert. Mit scharfer Begründung vertieft sich Gerlachs Kritik in die Nichtstichhaltigkeit der „Subelektronen". Die zahlreichen Veröffentlichungen und Kontroversen Ehrenhafts werden einzeln besprochen.

Im Kapitel ε/m sind neu aufgenommen die direkten Messungen der Geschwindigkeiten von Kirchner und von Perry und Chaffee nach Des Coudres-Wiechert und die Methode von Busch im longit. Felde.

Die „Atomkerne" behandelt K. Philipps: Streuung von α- und β-Teilchen, dann Kanal- und Anodenstrahlmethoden und Massenspektrographen. Über „Kernstruktur" handelt auf den folgenden zwei Bogen eine Zusammenfassung von Lise Meitner. Seit der vorigen Auflage ist hier die Neutronenentdeckung und die Gamovsche Potentialschwelle hinzugekommen. Die künstliche Umwandlung und Anregung von Atomkernen sind von H. Fränz und W. Bothe bearbeitet worden. Methoden und Ergebnisse, ihre Auswertung und Deutung werden eingehend diskutiert. Hervorgehoben sei die schöne Wilson-Aufnahme einer Stickstoffumwandlung durch Blackett. Sie zeigt, daß das α-Teilchen in dem Kern steckenbleibt, ohne wieder aus ihm herauszukommen. Der neugebildete Kern hat dann die Masse 17 und ist ein Sauerstoffatom; dieses O_{17}, das ja in der Tat später von Babcock auf bandenspektroskopischem Wege nachgewiesen worden ist.

St. Meyer hat in seinem Aufsatz „Die radioaktiven Stoffe" einen Extrakt seiner umfassenden Erfahrung über die Methodik der Messung und Gewinnung radioaktiver Stoffe gegeben. Vollständige Tabellen der charakteristischen Konstanten der Einzelstrahlung jeden Elementes sind zusammengestellt.

Otto Hahn hat die „Verwendung der radioaktiven Elemente und Atomarten in der Chemie" behandelt. Namentlich die „Emaniermethode" ist bei der Verbreitung, die die „Trinkkuren zu Hause" gewonnen haben, neben dem theoretischen Interesse von größtem praktischen Wert. Die geologische Bedeutung der Radioaktivität ist von G. Kirsch behandelt.

„Die Ionen in Gasen" ist ein 80 Seiten umfassender Abschnitt, den K. Przibram bearbeitet hat. Die Aufgabe ist hier zu erörtern, wie die Zurückführung der charakteristischen Konstanten der Wiedervereinigung, der Beweglichkeit, der Diffusion usw. auf die unmittelbaren Eigenschaften der Ionen, ihre Ladung, Größe und Masse möglich ist. Mit dieser Theorie der Konstanten und mit den aus dem Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu ziehenden Schlüssen auf die unmittelbaren Eigenschaften der Ionen in Gasen beschäftigt sich die vorliegende treffliche Zusammenfassung. Druckeinfluß, chemische Natur, Temperatur, Feldstärke werden behandelt; extreme Temperatur, Flammenleitung und Ionisation durch Stoß sind anderen Kapiteln vorbehalten.

Im wesentlichen beschäftigt sich also dieser Abschnitt mit dem Verhalten der Ionen geringer Geschwindigkeit in dichten kalten Gasen, wobei nur der Übergang zu den Sonderfällen jeweilig gekennzeichnet wird.

Als 5. Kapitel wird von F. Paneth „Das natürliche System der Elemente" behandelt. Hier wird die physikalische Begründung der Gesetzmäßigkeiten der Perioden im System der Elemente auf Grund der Theorie des Atoms entwickelt. Aus den experimentellen Ergebnissen werden dementsprechend diejenigen herausgegriffen, die für die theoretische Erkenntnis des natürlichen Systems in erster Linie maßgebend geworden sind, und es wird ihre Deutung nach dem Rutherford-Bohrschen Modell entwickelt.

Ein ausgezeichneter, dem Fachmann unentbehrlicher Handbuchband! Erich Marx.

Max Planck, Der Kausalbegriff in der Physik. 8°. 26 S. Leipzig 1932. Joh. A. Barth. RM 1.35.

Die auf die Grundlagenfragen der Physik gehenden Vorträge des berühmten Physikers unterscheiden sich stets wohltuend von vielen sonstigen Schriften über dieses Thema: sie verstecken nicht die außerordentlichen Schwierigkeiten dieser Probleme hinter einer pseudopopulären Darstellungsweise und billigen diesen Fragen den Ernst und die wissenschaftliche Schwere zu, die sie besitzen. Auch zieht sich der Verfasser nicht hinter einen billigen Dogmatismus zurück, sondern ringt ehrlich um die Lösung dieser komplizierten Probleme.

P. geht in seiner Untersuchung von dem Satze (I) aus: „Ein Ereignis ist dann kausal bedingt, wenn es mit Sicherheit vorausgesagt werden kann" (S. 4, 22). Wahrscheinlich versteht er darunter die eindeutige Wiederholbarkeit des Experimentes. Unter „kausal bedingt" versteht P. eindeutige Bestimmtheit. Er stützt sich ferner auf den weiteren Satz (II), „daß es in keinem einzigen Falle möglich ist, ein Ereignis genau vorauszusagen" (S. 6, 22), der als Erfahrungstatsache bezeichnet wird. Aus diesen beiden Sätzen würde logisch folgen, daß kein Ereignis kausal bedingt ist. Will man also strenge Kausalität aufrechterhalten, müsse man Satz I modifizieren. Nun gilt I absolut für dasjenige „physikalische Weltbild, welches eine bis zu einem gewissen Grade willkürliche Gedankenkonstruktion darstellt" (S. 8). Dieses muß also sorgfältig von der Sinnenwelt unterschieden, darf nicht mit ihr verwechselt werden. Die Unsicherheit liegt also nur in der Zuordnung der beiden (II). Auch in der Quantenphysik ist das so (S. 15). Ein Ausweg für den Verfechter der strengen Kausalität liegt in der Annahme, daß die Frage nach der Bedeutung eines bestimmten Symbols der Quantenphysik keinen bestimmten Sinn hat, „solange nicht zugleich auch angegeben wird, in welchem Zustande sich das spezielle Meßgerät befindet, das man verwendet,

um das Symbol auf die Sinnenwelt zu übertragen" (S. 17). Wird hiergegen eingewendet, daß diese Fragestellung vielleicht sinnlos sei, so kann die Entscheidung nur daher kommen, ob man mit dem Standpunkt zu „wertvollen oder unbrauchbaren Folgerungen" (diese hier die letzte Entscheidung enthaltenden Begriffe sind nicht definiert) gelangt. So spalten sich die Physiker in Deterministen und Indeterministen (die ersten nehmen die Existenz absolut genauer Gesetze an, die letzteren leugnen sie), eine dritte Gruppe läßt einige Gesetze absolut genau sein, andere nur statistisch. Der Determinist spricht dem Coulombschen Gesetze absolute Genauigkeit zu, der Wellenfunktion aber nur so lange Wahrscheinlichkeit, als nicht das Meßgerät herangezogen wird. Die Tatsache, daß wir gewisse Naturereignisse lenken können, müßte ein volles Rätsel bleiben, ohne eine gewisse Harmonie zwischen Außenwelt und menschlichem Geist. Der Mensch ist selbst den Naturgesetzen unterworfen, und dies kann von einem Laplaceschen Weltgeist her verstanden werden. —

Verfasser schließt mit dem Resultat: Das Kausalgesetz ist weder richtig noch falsch, sondern ein heuristisches Prinzip, ein Wegweiser (wir würden sagen, ein „eindeutigmachendes Prinzip"). Es sei bemerkt, daß Verfasser gelegentlich die Reihenfolge der wissenschaftlichen Handlungen weniger beachtet.

Daß er für die eindeutige Bestimmtheit und Bestimmbarkeit der Vorgänge der Physik eintritt (hier fälschlich Determinismus genannt), ist trotz des Umstandes, daß dieses Eintreten (ebenso wie bei der Gegenseite) auf einer durchaus unzulänglichen mithodologischen Basis geschieht, als eine erfreuliche Tat dieses Physikers zu werten, der in der Strahlungslehre so bedeutende Verdienste hat.

Dingler.

C. Woytacek, Lehrbuch der Glasbläserei, einschließlich der Anfertigung der Aräometer, Barometer, Thermometer, maßanalytischen Geräte, Vakuumröhren und Quecksilberluftpumpen. 8°. VII und 319 S. Mit 624 Abb. Zweite, neubearbeitete und erweiterte Aufl. Wien 1932. Julius Springer. Geb. 22.50.

Gewisse Fertigkeiten im Glasblasen sind für den experimentell arbeitenden Naturwissenschaftler unerläßlich. Aber nur ausnahmsweise wird er Gelegenheit haben, diese beim Glasbläser selbst zu erlernen. Er wird in der Regel sich mit einigen praktischen Anleitungen bescheiden müssen und im übrigen von Fall zu Fall sich auf ein Lehrbuch verwiesen sehen.

Und da sind wir nun in der sehr glücklichen Lage, ihm das Buch von Woytacek empfehlen zu können, besser gesagt, den ersten Teil: Anleitung zum Glasblasen. Hier werden die elementaren und immer wiederkehrenden Glasbläsearbeiten sehr eingehend, klar in der Beschreibung und vorzüglich durch Bildreihen unterstützt, gelehrt. Man lernt: Eigenschaften und Besonderheiten des Glases und der verschiedenen Sorten, die Geräte des Glasbläsers und ihre Anwendung, die Vorbereitungen zum Blasen, die Betätigung der Hände, die einzelnen Etappen der Arbeit, Stück für Stück, an der Gegenüberstellung von Falsch und Richtig, wie es gemacht werden muß; man lernt das fertige Stück beurteilen. — Der Rest ist Übung. Und die kann weder der Glasbläser noch sein Buch lehren.

Es wird dann noch die Bearbeitung des Glases im kalten Zustande besprochen. Hier auch das Ätzen und die Herstellung von Spiegeln.

Und danach wird in vielen Fällen der Physiker das Buch fortstellen, denn was nun im zweiten Teil kommt: Anfertigung der Apparate, geht über das hinaus, was er braucht und in dem Buch suchte. Gewiß ist die Lektüre empfehlenswert und lohnend. Wer weiß, welche Arten von Barometern, Thermometern usw. es gibt und wie sie hergestellt werden, der wird ohne Frage diese Geräte sachgemäßer behandeln, für den jeweiligen Zweck das entsprechende verwenden und aus ihm ein Maximum von Leistung herauszuholen verstehen. Aber das findet er auch anderswo und nicht unter dem Gesichtspunkt des Glasbläsers dargestellt. Dieser zweite Teil läßt erkennen, daß das Buch im ganzen gesehen für den Berufsglasbläser geschrieben ist. Vielleicht erklärt gerade dieser Umstand es, daß der erste Teil auch für den Physiker so instruktiv wirkt.

Mit der Darstellung von Vakuumröhren, Luftpumpen, Hochvakuumtechnik, Quecksilberreinigung und Destillation schließt das überaus inhaltreiche Buch.

Vermißt habe ich die Berücksichtigung der Normung. Bei einer Neuauflage müßte die Darstellung auf die Din-Denog-Normblätter 48, 49, 52—54 und 56—58 abgestimmt werden. — Die Hanauer Gesellschaft stellt die Quarzlampen (S. 271) bereits seit 1931 ohne die veraltete Kippzündung her. — Wenn dann noch der nicht immer ebene Text geglättet wird, dann bleibt nur noch der Wunsch, daß Verfasser und Verlag durch gesonderte Herausgabe der „Anleitung" allein und entsprechende Preisreduzierung viele angehende und ausübende Naturwissenschaftler in die Lage versetzen möchten, durch Anschaffung des „Kleinen Woytacek" an der selten reichen Erfahrung dieses Praktikers persönlicher Note teilzuhaben.

R. Viohl.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Wien Dr. techn. Ing. Moritz Nießner für Chemische Technologie der Metalle, an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich Dr. scient. nat. G. Herzog für Physik der Röntgenstrahlen und Radioaktivität.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Göttingen Dr. Adolf Butenandt zum ord. Professor für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Danzig, der Privatdozent der Chemie an der Universität Tübingen Dr. Franz Adickes zum a. o. Professor ebenda.

Vom Lehramt zurück: Dem ord. Professor und Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts an der Technischen Hochschule Breslau Dr. Franz Simon ist der erbetene Abschied zum 1. Oktober 1933 erteilt worden.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Ernst Wölffing, der Privatdozent für elektrische Akkumulatoren an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Hermann Beckmann in Berlin-Zehlendorf.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.